



Aulas em Física para pós-graduação

Mecânica Quântica Aplicada

A Física do Átomo e de Muitas Partículas

Ph.W. Courteille
Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
24 de maio de 2018

Sumário

0	Preface	1
0.1	Organização do curso	2
0.2	Literatura recomendada	2
I	Mecânica Quântica Básica	3
1	Fundação da mecânica quântica	5
1.1	Antecedentes históricos	5
1.1.1	Relação de dispersão e equação de Schrödinger	6
1.1.2	Ondas de partículas relativísticas	7
1.1.3	Interpretação de Born	7
1.1.4	Equação de continuidade	8
1.1.5	Distribuições no espaço e no momento	9
1.1.6	Valores esperados	9
1.1.7	Evolução temporal de valores esperados	10
1.2	Postulados da mecânica quântica	11
1.2.1	Princípio de superposição (Postulado 1.)	11
1.2.2	Interpretação da função de onda (Postulado 2.)	11
1.2.3	Notação bra-ket de Dirac e representação com vetores	12
1.2.4	Observáveis (Postulado 3.)	13
1.2.5	Representação de operadores como matrizes	13
1.2.6	Princípio de correspondência (Postulado 4.)	14
1.2.7	Equação de Schrödinger e medidas quânticas (Postulado 5.)	15
1.2.8	Equação estacionária de Schrödinger	15
1.3	Formalismo abstrato da mecânica quântica	16
1.3.1	Álgebra de Lie	16
1.3.2	Bases completas	17
1.3.3	Degenerescência	18
1.3.4	Bases como operadores unitários	18
1.3.5	Sistema completa de operadores comutandos	19
1.3.6	Relação de incerteza	20
1.3.7	Simetrias na mecânica quântica	20
1.3.8	Teorema de Noether e leis de conservação	24
1.3.9	Representações	27
1.4	Evoluções temporais	29
1.4.1	Transformações unitárias	29
1.4.2	Imagens de Heisenberg e de Schrödinger	29
1.4.3	Teorema de Ehrenfest	30
1.4.4	Aproximação quase-clássica (WKB)	31
1.5	Exercícios	33
1.5.1	Antecedentes históricos	33
1.5.2	Postulados da mecânica quântica	33

1.5.3	Formalismo abstrato da mecânica quântica	34
1.5.4	Evoluções temporais	36
2	Movimento linear / Potenciais separáveis	37
2.1	Movimento translacional	37
2.1.1	Bom comportamento	37
2.1.2	Separação das dimensões	37
2.2	Potencial retangular	38
2.2.1	Potencial de caixa	38
2.2.2	Potencial de caixa multidimensional	39
2.2.3	Potenciais com várias seções de profundidades constantes	39
2.2.4	Poço de potencial	40
2.3	Barreira de potencial	41
2.3.1	Matriz $\mathcal{T}$ de espalhamento	42
2.3.2	Matriz $\mathcal{S}$ de espalhamento	42
2.3.3	Reflexão quântica num degrau de potencial	43
2.3.4	Continuidade do fluxo de probabilidade	44
2.3.5	Tunelamento e reflexão quântica num poço de potencial	44
2.4	Oscilador harmônico	44
2.4.1	Fatorização do hamiltoniano	45
2.4.2	Oscilador harmônico na representação espacial	47
2.4.3	Propriedades do oscilador harmônico	49
2.4.4	Oscilador harmônico multidimensional	49
2.4.5	Estados coerentes	50
2.4.6	Evolução temporal do oscilador harmônico	52
2.4.7	Quantização do campo eletromagnético	53
2.5	Exercícios	54
2.5.1	Movimento translacional	54
2.5.2	Potencial retangular	54
2.5.3	Barreira de potencial	54
2.5.4	Oscilador harmônico	55
3	Rotações / Potenciais centrais	57
3.1	Partícula num potencial central	57
3.1.1	Transformação em coordenadas relativas	57
3.1.2	Partícula num potencial cilíndrico	58
3.1.3	Hamiltoniano em coordenadas esféricas	59
3.1.4	Separação do movimento radial	61
3.2	Tratamento quântico do hidrogênio	62
3.2.1	O modelo de Bohr	63
3.2.2	O teorema virial	66
3.3	Momento angular	67
3.3.1	Operador do momento angular orbital	67
3.3.2	Álgebra $SU(2)$ do momento angular e spin	68
3.3.3	O spin do elétron	69
3.4	Exercícios	70
3.4.1	Partícula num potencial central	70
3.4.2	Tratamento quântico do hidrogênio	71

3.4.3	Momento angular	72
4	Métodos de aproximação	73
4.1	Perturbações estacionárias	73
4.1.1	Método de perturbação independente do tempo	73
4.1.2	TPIT com estados degenerados	75
4.2	Método variacional	78
4.2.1	A fração de Rayleigh	78
4.2.2	Método de Rayleigh-Ritz	79
4.3	Aproximação WKB	79
4.3.1	Aproximação WKB aplicada a equação de Schrödinger	79
4.3.2	Fórmulas de conexão	81
4.4	Perturbações temporais	85
4.4.1	Sistema de dois níveis	85
4.4.2	Método de perturbação dependente do tempo	87
4.4.3	Métodos numéricos	88
4.5	Transições	89
4.5.1	Taxas de transições	89
4.5.2	Perturbações periódicas	90
4.5.3	Radiação do corpo negro	92
4.5.4	Probabilidades de transições de Einstein	93
4.5.5	Largura natural de uma transição	94
4.6	Exercícios	95
4.6.1	Perturbações estacionárias	95
4.6.2	Método variacional	97
4.6.3	Aproximação WKB	97
4.6.4	Perturbações temporais	97
4.6.5	Transições	98
5	O spin do elétron	99
5.1	Tratamento relativístico do hidrogênio	99
5.1.1	A equação de Klein-Gordon para bosons	99
5.1.2	A equação de Dirac para fermions	100
5.1.3	O elétron relativístico no campo coulombiano	102
5.1.4	O limite não-relativístico	103
5.2	O spin e a equação de Pauli	104
5.2.1	Equação de Dirac no campo eletromagnético	104
5.2.2	Acoplamento spin-órbita	105
5.2.3	Outras correções em α^4	108
5.2.4	Forma covariante e relativisticamente invariante	109
5.3	Estrutura hiperfina	109
5.3.1	Acoplamento ao spin do núcleo	110
5.4	Exercícios	111
5.4.1	Tratamento relativístico do hidrogênio	111
5.4.2	O spin e a equação de Pauli	111
5.4.3	Estrutura hiperfina	111

6	Átomos com spin em campos externos	113
6.1	Partículas carregadas em campos eletromagnéticos	113
6.1.1	Lagrangiano e hamiltoniano de partículas carregadas	113
6.1.2	Acoplamento mínimo	114
6.2	Interação com campos magnéticos	114
6.2.1	Efeito Zeeman normal da estrutura fina	114
6.2.2	Efeito Zeeman anômalo	115
6.2.3	Efeito Paschen-Back e campos magnéticos intermediários	116
6.2.4	Efeito Zeeman da estrutura hiperfina	116
6.2.5	Efeito Paschen-Back da estrutura hiperfina	118
6.3	Interação com campos elétricos	118
6.3.1	Efeito Stark	118
6.4	Exercícios	119
6.4.1	Partículas carregada em campo eletromagnéticos	119
6.4.2	Interação com campos magnéticos	120
6.4.3	Interação com campos elétricos	121
II	Mecânica Quântica Avançada	123
7	Sistemas periódicos	125
7.1	O modelo de Bloch	125
7.1.1	Aproximação para elétrons quase-ligados	126
7.1.2	Aproximação para elétrons quase-livres	128
7.1.3	Aplicação à redes ópticas unidimensionais	129
7.1.4	Oscilações de Bloch	131
7.2	Exercícios	134
7.2.1	O modelo de Bloch	134
8	Medida quântica	137
8.1	O observador e a realidade	137
8.1.1	O gato de Schrödinger	137
8.1.2	O salto quântico	141
8.1.3	Medidas fracas	145
8.2	Medições repetidas	147
8.2.1	Efeito Zeno quântico	147
8.2.2	Medição quântica de não-demolição	150
8.3	Informações tipo <i>welcher Weg</i>	150
8.3.1	O problema de testar bombas por Elitzur and Vaidman	150
8.4	Medidas ruidosas	150
8.4.1	Ruído de projeção quântica	150
8.5	Fases topológicas	151
8.5.1	Efeito de Aharonov-Bohm	154
8.6	Exercícios	158
8.6.1	O observador e a realidade	158
8.6.2	Medidas repetidas	158
8.6.3	Informações tipo <i>welcher Weg</i>	159
8.6.4	Medidas ruidosas	159

8.6.5	Fases topológicas	159
-------	-----------------------------	-----

Capítulo 0

Preface

A mecânica quântica de Heisenberg e Schrödinger é, junto com a teoria da relatividade de Einstein, a teoria mais fundamental da física. Essas teorias concernam a física inteira, da física do estado sólido à física das partículas elementares. De certa maneira, a mecânica quântica e a teoria da relatividade podem ser consideradas como meta-teorias, pois cada teoria ou modelo que trata de um qualquer sistema ou fenômeno específico tem uma interpretação clássica ou quântica, respectivamente relativista. Sistemas altamente excitados são normalmente bem descritos pelas leis da mecânica clássica, mas em baixas energias observa-se experimentalmente um comportamento totalmente diferente, incompatível com as leis clássicas e, frequentemente, com o entendimento saudável.

Não obstante, a mecânica quântica entrou no mundo cotidiano. Sistemas quânticos fracamente excitados precisam de menos energia para funcionar e frequentemente são pequenos e compactáveis. Eles são menos sujeitos ao ruído ou o ruído pode ser controlado. Eles são manipuláveis exibindo dinâmicas, como interferência quântica ou tunelamento, que podem ser utilizados para operações rápidas e precisas. O transistor, o laser ou a bomba nuclear são exemplos de dispositivos escapando qualquer interpretação clássica. O computador quântico pode ser a próxima etapa.

Apesar do fato que não existe nenhuma observação experimental contradizendo a mecânica quântica, muitas perguntas ficam ainda sem resposta. Por exemplo, não sabemos como incorporar o fenômeno da gravitação, e o fenômeno da coerência quântica na transição entre o mundo quântico e o mundo clássico ainda é muito mal entendido. Assim, 100 anos depois da sua formulação a mecânica quântica ainda representa um desafio para nossa razão exercendo uma fascinação ininterrompida sobre cada nova geração de físicos.

O auditório desse curso de *Mecânica Quântica Aplicada* são alunos de várias ciências exatas com vários níveis de noções básicas da mecânica quântica. Por isso, começaremos o curso com uma introdução nos fundamentos definindo os operadores e introduzindo os postulados da mecânica quântica. Apresentaremos a equação de Schrödinger e a mecânica matricial, que se tornam representações equivalentes da mecânica quântica. Discutiremos também o papel de simetrias e a representação de grupos.

Com estes fundamentos podemos discutir vários exemplos, os mais importantes sendo o movimento linear de uma partícula em baixa energia e o oscilador harmônico fracamente excitado. Historicamente a primeira aplicação da mecânica quântica foi o átomo de hidrogênio com o famoso modelo de Bohr à qual será dedicado uma parte importante deste curso com a discussão do momento angular. Introduziremos também métodos matemáticos de aproximação como a teoria de perturbação e o método variacional. Estes métodos são essenciais para obter informações sobre sistemas mais complexos como a estrutura eletrônica de átomos e a ligação molecular. Discutiremos rotações e vibrações moleculares, transições eletrônicas e propriedades elétricas e ópticas de moléculas.

Hoje em dia, os sistemas de baixa energia mais puros são átomos individuais ou gases de

átomos frios presos em potenciais localizados. Técnicas poderosas de resfriamento nós levaram até a criação de estados quânticos quase macroscópicos, chamados de "condensados de Bose-Einstein", que serão discutidos no fim deste curso.

0.1 Organização do curso

A apostila foi desenvolvida para o curso *Mecânica Quântica Aplicada* (SFI5774) oferecido pelo Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP). O curso é destinado à estudantes em Física de pós-graduação. A apostila é uma versão preliminar continuamente sujeita à correções e modificações. Notificações de erros e sugestões de melhoramento sempre são bem-vindas. A apostila incorpora exercícios as soluções das quais podem ser obtidas do autor.

Informações e anúncios a respeito do curso serão publicados na página web:
<http://www.ifsc.usp.br/~strontium/> – > Teaching – > SFI5774

A avaliação do estudante será feita baseado em provas escritas e um seminário sobre um tópico especial escolhido pelo estudante. No seminário o estudante apresentará um tópico em 15 minutos. Ele também entregará um trabalho científico de 4 páginas em forma digital. Tópicos possíveis são:

- Condensação de Bose-Einstein,
- O método de Hartree-Fock,
- A aproximação WKB,
- O método de simulação de Monte Carlo da função de onda,
- A radiação do corpo negro e sua influencia sobre os estados dos átomos,
- O efeito Zeno quântico,
- As equações de Bloch: derivação e interpretação,
- Átomos exóticos: o muônio,
- O salto quântico. A sua historia e observação,
- O gato de Schrödinger,
- O átomo de hélio,
- A hipótese de Einstein-Podolski-Rosen e a sua falsificação experimental,
- Elitzur and Vaidman bomb testing problem,
- Fases topológicas e o efeito de Aharonov-Bohm,
- O modelo de Jaynes-Cummings,
- Ruído quântico de projeção,
- Medida quântica de não-demolição,
- Cálculo de efeito fotoelétrico à partir da regra de ouro de Fermi,
- O método de combinação de orbitais atômicos (LCAO).

0.2 Literatura recomendada

P.W. Atkins e R.S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University, 1997, 2001)
 I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, (Boston, Allyn and Bacon, 1983)
 C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe, *Quantum mechanics, vol. 1*, (Wiley Interscience)
 Leonard I. Schiff, *Quantum mechanics* (McGraw-Hill Book Company)
 Christopher J. Foot, *Atomic physics*, (Oxford Master Series in Atomic, Optical and Laser Physics, 2005)
 David J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*, (Pearson Education International)

Parte I

Mecânica Quântica Básica

Capítulo 1

Fundação da mecânica quântica

1.1 Antecedentes históricos

A ideia fundamental da mecânica quântica é a suposição da existência de entidades que, chegando à um limite, não podem mais ser subdivididas. Exemplos são a massa de um corpo, a velocidade de um elétron orbitando um átomo ou a intensidade de um feixe de luz. Essa ideia foi pronunciada pela primeira vez por *Leucipo* 500 anos a.c. e seu aluno *Demócrito*, que imaginaram a matéria feita de partículas mínimas que eles chamaram de *átomos*. Estes átomos se movem livremente, colidem, combinam-se e separam-se: "Há nada mais do que átomos e espaço livre." Os átomos microscópicos teriam as mesmas características como os objetos macroscópicos que eles formam quando se combinam, por exemplo a cor e a forma. A ideia do átomo ressurgiu e foi afinado no decorrer do século 18 (vide Tab. 1.1 abaixo). Hoje sabemos que a ideia básica era bom, mas a realidade é um pouco mais complicado ¹.

Tabela 1.1: *Esboço histórico da quantização da matéria*

500 a.c.	Demócrito	invenção do átomo
1800	Avogadro, Dalton	reinvenção do átomo
1897	Thomson	transporte de cargas, modelo de passas num bolo
1909	Rutherford, Geiger, Marsden	espalhamento α , concentração da carga num núcleo
1911	Rutherford	modelo planetário
1900	Bohr	orbitais quantizados
1923	de Broglie	matéria tem características de ondas
1927	Davisson, Germer, Stern	experiências de difração de elétrons e átomos

No final do século 19 o mundo físico do parecia simples: a matéria e a luz era tudo que existia. A matéria é constituída de átomos e luz é uma onda. Portanto, para descrever um sistema real, só basta calcular as trajetórias das suas partículas elementares, a propagação da luz e a maneira como eles interagem. Sabemos agora que a vida não é tão simples, e que os átomos também são ondas e luz também se comporta como partículas.

Fricções entre as noções antigas e observações novas apareceram no fim do século 19, como por exemplo a divergência infravermelha da radiação do corpo negro. O pioneiro das novas ideias foi *Max Planck*, que em 1905, com uma pequena ajuda de Einstein quantizou o campo eletromagnético, e portanto a luz, em pequenos osciladores harmônicos. Isso foi o ponto de partida do desenvolvimento de uma nova teoria chamada de mecânica quântica. Logo essa teoria foi aplicada para explicar o efeito fotoelétrico. A segunda etapa importante foi inicializada por *Niels Bohr* que quantizou em 1913 o átomo de hidrogênio em níveis de excitação discretos.

¹Para uma discussão mais extensa do conceito atômico vide a apostila do curso *Física Atômica e Molecular* do mesmo autor.

Nesse curso de mecânica quântica aplicada concentraremos na matéria, isto é, aplicar essa teoria em elétrons, átomos e moléculas. Só daremos uma pequena perspectiva para a quantização da luz ².

Tabela 1.2: *Esboço histórico da quantização da luz*

1801	Young	luz é difratada como uma onda
1860	Maxwell	teoria unificada da eletrodinâmica incluindo a luz
1888	Hertz	detecção de ondas rádio
~ 1890		medidas precisas do espectro de radiação do corpo negro
1900	Planck	hipótese dos quantas: $E = h\nu$
1905	Einstein	efeito foto elétrico, a luz se comporta como uma partícula

No seguinte, em vez de seguir o curso histórico, introduziremos primeiramente o formalismo da mecânica quântica e discutiremos depois, como interpretar e aplicar o formalismo.

1.1.1 Relação de dispersão e equação de Schrödinger

Um problema fundamental é a questão da propagação de entidades físicas. Temos de um lado a luz, cuja propagação no vácuo é descrita pela relação de dispersão $\omega = ck$ ou

$$\omega^2 - c^2 k^2 = 0 . \quad (1.1)$$

Como a luz é uma onda, na forma mais geral, supondo a validade do princípio de superposição, ela pode ser descrita por um pacote de onda, $A(\mathbf{r}, t) = \int e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} a(\mathbf{k}) d^3k$. É fácil verificar que a *equação de onda*,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} A - c^2 \nabla^2 A = 0 , \quad (1.2)$$

reproduz a relação de dispersão.

Do outro lado, temos partículas massivas lentas possuindo energia cinética,

$$E = \frac{p^2}{2m} . \quad (1.3)$$

Com a hipótese do de Broglie que mesmo uma partícula massiva tem qualidade de onda podemos tentar um *ansatz* ³ de equação de onda satisfazendo a relação de dispersão (1.3). À partir da formula de Planck, $E = \hbar\omega$, e da formula de *Louis de Broglie*, $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, descrevendo a partícula por um pacote de ondas não sujeito á forças exteriores $\psi(\mathbf{r}, t) = \int e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \varphi(\mathbf{k}) d^3k$, é fácil verificar que a equação,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi , \quad (1.4)$$

reproduz a relação de dispersão. Se a partícula é sujeito à um potencial, sua energia total é $E = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r}, t)$. Esta relação de dispersão corresponde à famosa *equação de Schrödinger*,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}, t) \right) \psi . \quad (1.5)$$

²Para quantização de campos escalares ou vetoriais vide as apostilas dos cursos *Óptica Atômica e Interação entre Luz e Matéria* do mesmo autor.

³Chute, hipótese de trabalho.

1.1.2 Ondas de partículas relativísticas

Apesar das similaridades entre partículas de luz e partículas de material, existem diferenças notáveis: O fóton é uma partícula relativística, não tem massa de repouso. Como podemos estabelecer uma relação entre objetos tão diferentes?

Para esclarecer essa relação consideramos agora partículas que são similares a luz no sentido que tem velocidades altas, isto é, partículas relativísticas. À partir do princípio relativístico de equivalência entre massa e energia, obtemos para uma partícula massiva $E^2 = m^2c^4 + c^2p^2$ ou

$$\omega^2 - c^2k^2 = \frac{m^2c^4}{\hbar^2} . \quad (1.6)$$

Essa relação de dispersão é obtida à partir da equação,

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} A - c^2 \nabla^2 A = -\frac{m^2c^4}{\hbar^2} A , \quad (1.7)$$

inserindo, por exemplo, o pacote de ondas já proposto $A(\mathbf{r}, t) = \int e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} a(\mathbf{k}) d^3k$, que não é sujeito à forças externas. A equação (1.7) é uma equação de onda chamada *equação de Klein-Gordon*. Para partículas sem massa de repouso, como no caso de fótons, a equação se reduz à equação de onda luminosa (1.2).

Agora fazendo a transição para velocidades não-relativísticas, $v \ll c$, podemos expandir a relação de dispersão,

$$E = \sqrt{m^2c^4 + c^2m^2v^2} = mc^2 \left(1 + \frac{v^2}{2c^2} + \dots \right) \quad \text{ou} \quad \hbar\omega \simeq mc^2 + \frac{\hbar^2k^2}{2m} . \quad (1.8)$$

Em analogia com a equação de Klein-Gordon podemos derivar a relação de dispersão aproximada (1.8) à partir de uma equação de ondas,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} A = \left(mc^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) A . \quad (1.9)$$

Com a transformação $\psi = e^{-imc^2t/\hbar} A$, redescobrimos a equação de Schrödinger (1.4),

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi \quad (1.10)$$

como limite não-relativístico da equação de Klein-Gordon.

É interessante notar que, em todos os casos discutidos, obviamente as relações de dispersão e as equações diferenciais podem ser interconvertidas pelas substituições,

$$E \longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{e} \quad \mathbf{p} \longrightarrow -i\hbar \nabla . \quad (1.11)$$

Discutiremos esta observação mais tarde na discussão do teorema de Ehrenfest nas Secs. 1.1.6, 1.1.7 e 1.4.3 .

1.1.3 Interpretação de Born

A primeira parte deste curso será dedicada a *partículas individuais* ou sistemas de *partículas massivas* distinguíveis, e somente tornaremos nossa atenção para a *luz* ou *partículas indistinguíveis* ao discutir a (segunda) *quantização de campos*.

Segundo nossa convicção atual, a verdade completa (negligenciando efeitos relativísticos) sobre um qualquer sistema é conteúdo na equação de Schrödinger (1.5). Essa declaração não nós deixe mais esperto sem precisar a significação da *função de onda* ψ . Numa tentativa de casar os conceitos de partícula e de onda, *Max Born* propôs no ano 1926 a interpretação da grandeza

$$\int_V |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r \quad (1.12)$$

como probabilidade de encontrar a partícula no volume V .

Se $|\psi(\mathbf{r}, t)|^2$ tem a significação de uma *densidade de probabilidade* ou *distribuição de probabilidade*, o quadrado da função de onda deve ser integrável,

$$\|\psi(\mathbf{r}, t)\|^2 \equiv \int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r < \infty . \quad (1.13)$$

Isso nós permite de proceder à uma *normalização* da função de onda,

$$\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\psi(\mathbf{r}, t)}{\sqrt{\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 d^3r}} , \quad (1.14)$$

tal que $\|\tilde{\psi}(\mathbf{r}, t)\| = 1$.

1.1.4 Equação de continuidade

Em mecânica quântica associamos a função de onda que descreve um sistema quântico a uma *onda de probabilidade*. Como a equação de Schrödinger descreve uma evolução temporal, para ser útil, a função de onda deve permitir fluxos de probabilidade. Definimos a densidade de probabilidade e o fluxo de probabilidade por

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &\equiv \psi^*(\mathbf{r}, t)\psi(\mathbf{r}, t) , \\ \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &\equiv \frac{\hbar}{2mi} [\psi^*(\mathbf{r}, t)\nabla\psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t)\nabla\psi^*(\mathbf{r}, t)] . \end{aligned} \quad (1.15)$$

Partindo da equação de Schrödinger podemos facilmente derivar a *equação de continuidade* (vide Exc. 1.5.1.1),

$$\dot{\rho}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0 , \quad (1.16)$$

ou na forma integral,

$$-\frac{d}{dt} \int_V \rho d^3r = \int_V \nabla \cdot \mathbf{j} d^3r = \oint_{\partial V} \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} , \quad (1.17)$$

usando a lei de Gauss. Sendo $I \equiv \int_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}$ a *corrente de probabilidade* que flui através da superfície S delimitando a *carga de probabilidade* $Q \equiv \int_V \rho(\mathbf{r}, t) d^3r$, obtemos

$$-\dot{Q} = I . \quad (1.18)$$

A equação da continuidade é obviamente similar daquela do electromagnetismo.

1.1.5 Distribuições no espaço e no momento

Até agora só falamos de distribuições espaciais, $\psi(\mathbf{r}, t)$. Más também poderíamos considerar distribuições de velocidade ou de momento. Em mecânica clássica, uma partícula tem uma posição e uma velocidade bem definida. Sabendo a posição e a velocidade, as equações de Newton permitem prever as coordenadas em tempos futuros. Vamos agora investigar, se a equação de Schrödinger permite isso também.

A solução mais geral da equação de Schrödinger pode ser escrita como superposição de ondas planas $e^{i(\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}-\omega t)}$ com frequências $\omega = \mathbf{p}^2/2\hbar m$ e vetores de onda $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$. Cada onda plana tem uma amplitude individual $\varphi(\mathbf{p})$, tal que

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{h^{3/2}} \int d^3p \varphi(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}-\omega t)} = \int d^3p \frac{1}{h^{3/2}} \varphi(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{r}\cdot\mathbf{p}/\hbar - \mathbf{p}^2 t/2m\hbar)} , \quad (1.19)$$

com $h \equiv 2\pi\hbar$. No tempo $t = 0$, essa expansão é nada mais do que uma transformação de Fourier,

$$\psi(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{h^{3/2}} \int d^3p \varphi(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} , \quad (1.20)$$

que podemos inverter,

$$\varphi(\mathbf{p}) = \frac{1}{h^{3/2}} \int d^3r \psi(\mathbf{r}, 0) e^{-i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} . \quad (1.21)$$

Na ausência de forcas a distribuição de momento fica estacionária. Podemos agora utilizar a distribuição de momento $\varphi(\mathbf{p})$ como coeficientes da expansão da função de onda temporal $\psi(\mathbf{r}, t)$, como mostrado acima. Assim, a expansão representa uma solução geral da equação de Schrödinger dependente do tempo. A grandeza $|\varphi(\mathbf{p})|^2$ é a densidade de probabilidade no *espaço de momento*.

Exemplo 1 (Normalização da função de onda no espaço de momento): É fácil mostrar que a densidade de probabilidade no espaço de momento também é normalizada:

$$\begin{aligned} \int |\varphi(\mathbf{p})|^2 d^3p &= \frac{1}{h^3} \int d^3p \int d^3r \psi^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{k}} \int d^3r' \psi(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{r}'\cdot\mathbf{k}} \\ &= \int d^3r \int d^3r' \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \\ &= \int d^3r \int d^3r' \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \delta^3(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \int |\psi(\mathbf{r})|^2 d^3r = 1 , \end{aligned}$$

sabendo que a transformada de Fourier de uma onda plana é nada mais do que a distribuição de Dirac.

Como as distribuições de probabilidade $|\psi(\mathbf{r})|^2$ e $|\varphi(\mathbf{p})|^2$ são interligadas por transformação de Fourier, já sabemos que não podemos localizar⁴ as duas simultaneamente. Se uma delas está bem localizada, a outra é necessariamente deslocalizada. Faz o Exc. 1.5.1.2.

1.1.6 Valores esperados

Já vimos que as distribuições posição e momento de uma partícula são repartidas. Calculamos os valores médios dessas distribuições, denotados por $\langle \mathbf{r} \rangle$ e $\langle \mathbf{p} \rangle$, como *primeiros momentos* das respectivas distribuições:

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int d^3r |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 \mathbf{r} \quad \text{e} \quad \langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3p |\varphi(\mathbf{p}, t)|^2 \mathbf{p} . \quad (1.22)$$

⁴Localizar: Restringir indefinidamente a área da distribuição.

Usando as expansões (1.19) e (1.20) podemos calcular,

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{p} \rangle &= \int \varphi^*(\mathbf{p}) \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}) d^3 p = \int \frac{1}{h^{3/2}} \int \psi^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} d^3 r \mathbf{p} \varphi(\mathbf{p}) d^3 p \\ &= \frac{1}{h^{3/2}} \int \psi^*(\mathbf{r}) \int \varphi(\mathbf{p}) \mathbf{p} e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} d^3 p d^3 r \\ &= \frac{1}{h^{3/2}} \int \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \int \varphi(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} d^3 p d^3 r = \int \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\mathbf{r}) d^3 r .\end{aligned}$$

Este cálculo mostra, que o valor esperado do momento pode ser exprimido através de um operador $\hat{p} \equiv (\hbar/i) \nabla$ agindo sobre a função de onda ^{5,6}.

Mais geralmente, podemos calcular o *valor esperado* de uma função em $\mathbf{r}$ e $\mathbf{p}$

$$\langle f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle = \int d^3 r \psi^*(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}) \psi(\mathbf{r}) . \quad (1.23)$$

No entanto, é importante notar, que os operadores $\hat{\mathbf{r}}$ e $\hat{\mathbf{p}}$ não necessariamente comutam.

Exemplo 2 (Não-comutação do espaço e do momento): Considerando um movimento unidimensional, verificamos,

$$\hat{p}_x x \psi = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} x \psi = \frac{\hbar}{i} \psi + x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} x \psi \neq x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} x \psi = x \hat{p}_x \psi .$$

1.1.7 Evolução temporal de valores esperados

Consideramos agora a evolução temporal da posição de uma partícula. Utilizaremos no seguinte a regra de integração parcial $\int_V \psi \nabla \xi = \oint_{\partial V} \psi \xi - \int_V \nabla \psi \xi = - \int_V (\nabla \psi) \xi$, assumindo que pelo menos uma das funções, ψ ou ξ , desaparece na borda do volume, o que pode ser garantido escolhendo o volume suficientemente grande. Para começar concentraremos na componente x da posição, a derivada temporal da qual é calculada usando a equação de continuidade (1.16),

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \int d^3 r \frac{d}{dt} |\psi|^2 x = - \int d^3 r x \nabla \mathbf{j} = - \int d\mathbf{S} \cdot \mathbf{j} x + \int d^3 r \mathbf{j} \cdot \nabla x = \int d^3 r \mathbf{j}_x , \quad (1.24)$$

Generalizando para três dimensões podemos escrever

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle m\mathbf{r} \rangle &= m \int d^3 r \mathbf{j} = m \int d^3 r \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*] \\ &= \frac{1}{2} \int d^3 r [\psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi + \psi \hat{\mathbf{p}} \psi^*] = \int d^3 r \psi^* \hat{\mathbf{p}} \psi = \langle \hat{\mathbf{p}} \rangle ,\end{aligned} \quad (1.25)$$

desde que o valor esperado de $\hat{\mathbf{p}}$ é uma grandeza real.

Agora definimos o abreviação:

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t) , \quad (1.26)$$

⁵Daqui para frente o chapel sobre uma grandeza física denotará operadores quânticos.

⁶Notamos aqui, que as regras $\langle \psi | \hat{x} | \psi \rangle \leftrightarrow \langle \phi | -\frac{\hbar}{i} \nabla_p | \phi \rangle$ e $\langle \psi | \frac{\hbar}{i} \nabla_r | \psi \rangle \leftrightarrow \langle \phi | \hat{p} | \phi \rangle$ derivadas da transformação de Fourier são úteis para simulações numéricas da equação de Schrödinger: Em vez calcular a derivada espacial $(\frac{\hbar}{i} \nabla)^2$ da funções de onda, faz uma Fast Fourier Transform (FFT) para o espaço de momento, multiplique com $\mathbf{p}$ e transforme de volta.

chamada de *operador de Hamilton* ou *hamiltoniano* e calculamos a segunda derivada da posição usando a equação de Schrödinger (1.4),

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\mathbf{p}}\rangle = \int d^3r \left[\left(\frac{1}{i\hbar} \hat{H}\psi \right)^* \hat{\mathbf{p}}\psi + \psi^* \hat{\mathbf{p}} \frac{1}{i\hbar} \hat{H}\psi \right] = \frac{i}{\hbar} \int d^3r \psi^* (\hat{H}\hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}}\hat{H})\psi = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] \rangle, \quad (1.27)$$

introduzindo o *comutador* $[\hat{a}, \hat{b}] \equiv \hat{a}\hat{b} - \hat{b}\hat{a}$ como abreviação. Depois,

$$\frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{V}, \hat{\mathbf{p}}] \rangle = \frac{i}{\hbar} \int d^3r \psi^* \left[\hat{V} \frac{\hbar}{i} \nabla \psi - \frac{\hbar}{i} \nabla (V\psi) \right] = - \int d^3r \psi^* \psi \nabla V = \langle \hat{\mathbf{F}} \rangle. \quad (1.28)$$

Em resumo, encontramos uma lei

$$\langle \hat{\mathbf{F}} \rangle = \frac{d^2}{dt^2} \langle m\hat{\mathbf{r}} \rangle, \quad (1.29)$$

muito parecido à *lei de Newton*, mas em vez de se aplicar à corpúsculos localizados, a lei se aplica à valores esperados de distribuições de probabilidade. Leis similares podem ser derivadas para o momento angular e a conservação de energia.

A observação feita por *Paul Ehrenfest*, que na mecânica quântica os valores médios seguem as mesmas leis da mecânica clássica se chama *teorema de Ehrenfest*.

1.2 Postulados da mecânica quântica

Nesta seção introduziremos os fundamentos e principais métodos da mecânica quântica. Aprenderemos o que são observáveis e conheceremos os postulados que estabelecem a fundação da mecânica quântica e o famoso princípio da incerteza de Heisenberg.

1.2.1 Princípio de superposição (Postulado 1.)

Um sistema físico pode se encontrar em vários estados. Por exemplo, uma partícula pode ser em repouso ou em movimento, um átomo pode ser excitado ou deexcitado. Na mecânica quântica, cada estado possível é descrito por uma *função de onda* ψ . As funções de ondas podem ser funções de vários tipos de coordenadas, por exemplo da posição $\psi = \psi(\mathbf{r})$, do momento $\psi = \psi(\mathbf{p})$ ou da energia $\psi = \psi(E)$. A escolha das coordenadas se chama *representação*.

Uma particularidade de sistemas quânticos é que eles podem estar em uma *superposição de estados*. Isto é, se $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_k$ são estados possíveis com amplitudes c_k , automaticamente a função

$$\psi = \sum_k c_k \psi_k \quad (1.30)$$

é um estado possível também. Isso se chama *princípio de superposição*, e significa, por exemplo, que uma partícula pode estar *simultaneamente* em vários lugares ou que um átomo pode estar *no mesmo tempo* excitado ou deexcitado.

Existem sistemas que só podem existir num *número restrito* de estados, como o átomo de dois níveis. Outros podem existir num *número infinito* de estados ou mesmo numa distribuição contínua de estados.

1.2.2 Interpretação da função de onda (Postulado 2.)

A *função de estado* (ou função de onda) caracteriza um sistema do qual podemos calcular várias propriedades. A função pode adotar valores complexos destituídos de interpretação física

imediatamente. De fato, a função de onda é sobretudo um construto matemático. Por outro lado, a norma $|\psi|^2$ tem a significação de uma probabilidade do sistema de estar no estado ψ . Isso é a famosa interpretação de *Max Born* da função de onda (vide Sec. 1.1.3).

Se ψ_k com $k = 1, 2, \dots$ são todos os estados possíveis de um sistema, a interpretação como probabilidade requer

$$\sum_k |\psi_k|^2 = 1 . \quad (1.31)$$

Analogicamente, para uma distribuição contínua, por exemplo na representação espacial,

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 . \quad (1.32)$$

Isto é, a probabilidade precisa de *normalização*.

1.2.3 Notação bra-ket de Dirac e representação com vetores

Para distinguir em formulas mais facilmente as amplitudes (que são números complexos) e as funções de onda utilizaremos desde agora a notação Bra-Ket introduzida por *Paul Dirac*. As funções são representadas por *kets*,

$$|\psi\rangle = \sum_k c_k |k\rangle . \quad (1.33)$$

As transposições complexas destes estados são representados por *bras*,

$$\langle\psi| = |\psi\rangle^\dagger = \sum_k c_k^* \langle k| . \quad (1.34)$$

Mas a notação tem outras vantagens. Por exemplo, supondo que conhecemos os três estados possíveis de um sistema, $|1\rangle$, $|2\rangle$ e $|3\rangle$, que são linearmente independentes. Então podemos definir os estados como vetores:

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad |3\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} . \quad (1.35)$$

Esses três estados podem ser interpretados como uma base de um *espaço vetorial* representando o sistema. Agora, cada função de onda pode ser expandida nesta base e expressa por um vetor. Um estado ket arbitrário deste sistema será então

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} . \quad (1.36)$$

O estado bra correspondente será

$$\langle\psi| = (c_1^* \quad c_2^* \quad c_3^*) . \quad (1.37)$$

Agora podemos facilmente calcular a probabilidade para um sistema de estar num estado $|\psi\rangle$,

$$||\psi\rangle|^2 = \langle\psi|\psi\rangle = (c_1^* \quad c_2^* \quad c_3^*) \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} = |c_1|^2 + |c_2|^2 + |c_3|^2 . \quad (1.38)$$

1.2.4 Observáveis (Postulado 3.)

O único jeito de achar informações sobre um sistema consiste em *medir* os valores de grandezas características do sistema, p.ex., a energia ou o momento linear. Na mecânica clássica aprendemos, que um sistema pode ser completamente caracterizado por um conjunto de grandezas físicas mensuráveis. Por exemplo, o movimento de um corpo rígido de massa m e momento inercial $\mathbf{I}$ é definido por sua posição $\mathbf{r}$, seu momento $\mathbf{p}$ e seu momento angular $\mathbf{L}$. Na mecânica quântica descrevemos grandezas físicas observáveis por *operadores* agindo sobre o *espaço de Hilbert* das funções de onda, por exemplo, $|\psi\rangle \mapsto \hat{\mathbf{p}}|\psi\rangle$, onde $\hat{p}$ seria o operador do momento linear. Para distinguir melhor as observáveis, colocamos um chapéu no símbolo. Veremos mais para frente (vide Sec. 1.3.5) que cada sistema quântico é completamente descrito por um conjunto completo de observáveis.

Para achar os valores atuais a_ψ de uma qualquer *observável* $\hat{A}$ numa situação específica dada por uma função de onda ψ precisamos resolver uma equação de autovalores,

$$\hat{A}|\psi\rangle = a_\psi|\psi\rangle . \quad (1.39)$$

Podemos reescrever a equação como $a_\psi = \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle$. Os valores a_n são números reais, se a observável é *hermitiana*, isto é,

$$\hat{A} = \hat{A}^\dagger \implies a_\psi = a_\psi^* . \quad (1.40)$$

Deixamos a prova desta afirmação para o Exc. 1.5.2.1.

Assim, postulamos a substituição das *variáveis dinâmicas* caracterizando um sistema clássico por objetos abstratos chamado operadores. Esses operadores podem ser entendidos como prescrições matemáticas, p.ex., operadores diferenciais, agindo sobre um estado do sistema. O valor esperado de um qualquer operador $\hat{A}$ caracterizando um sistema num estado $|\psi\rangle$ é $a_\psi \equiv \langle\hat{A}\rangle_\psi \equiv \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle/\langle\psi|\psi\rangle$. Tais operadores são específicos para um sistema mas independentes do seu estado. As variáveis dinâmicas para um estado específico são obtidas como autovalores de um vetor de estado na variável respectiva. A evolução temporal ou dos operadores ou dos estados é governada por equações de movimento (vide Sec. 1.4) ⁷.

1.2.5 Representação de operadores como matrizes

Do mesmo jeito como já representamos funções de ondas por vetores podemos também representar operadores por matrizes,

$$\hat{A} \equiv \sum_{i,j} |i\rangle a_{ij} \langle j| = \begin{pmatrix} & \vdots & \\ .. & a_{ij} & .. \\ & \vdots & \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & \vdots & \\ .. & \langle j|\hat{A}|i\rangle & .. \\ & \vdots & \end{pmatrix} . \quad (1.41)$$

Para extrair componentes de uma matriz fazemos, $\langle i|\hat{A}|j\rangle$, por exemplo,

$$\langle 1|\hat{A}|1\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 & .. \end{pmatrix} \cdot \hat{A} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} = a_{11} . \quad (1.42)$$

⁷Note que existem tentativas teóricas de generalizar o conceito de observáveis para operadores não-hermitianos [6, 7] só exibindo simetria $\mathcal{PT}$.

Projetores são operadores particulares definidos por,

$$\hat{P}_k \equiv |k\rangle\langle k| = \begin{pmatrix} 0 & : & 0 \\ .. & 1 & .. \\ 0 & : & 0 \end{pmatrix}. \quad (1.43)$$

O valor esperado de um projetor, $\langle \hat{P}_k \rangle = \langle \psi | \hat{P}_k | \psi \rangle = |\langle k | \psi \rangle|^2$, é nada mais do que a probabilidade de encontrar um sistema no estado $|\psi\rangle$ no estado particular, pois expandindo como feito na (1.33),

$$\langle \hat{P}_k \rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \langle m | k \rangle \langle k | n \rangle = |c_k|^2. \quad (1.44)$$

Utilizando o formalismo de matrizes podemos definir outros operadores interessantes e verificar os seus propriedades,

$$\begin{aligned} |1\rangle\langle 1| &= \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad , \quad |2\rangle\langle 2| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad , \\ |1\rangle\langle 2| &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \sigma^- \quad , \quad |2\rangle\langle 1| = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \sigma^+ . \end{aligned} \quad (1.45)$$

Os operadores de subida e descida, $\sigma^\pm$, também se chamam *matrizes de Pauli*, pois foram introduzidas por *Wolfgang Pauli*. O vetor

$$\vec{\sigma} \equiv \begin{pmatrix} \sigma^+ + \sigma^- \\ i(\sigma^- - \sigma^+) \\ [\sigma^+, \sigma^-] \end{pmatrix} \quad (1.46)$$

é chamado *vetor de Bloch*^{8,9}. O valor esperado do vetor de Bloch tem um comprimento fixo (vide Exc. 1.5.2.2).

A representação de grandezas físicas por matrizes permite a descrição de estados de superposição quântica. O objetivo do Exc. 1.5.2.3 é de ilustrar isto no exemplo de uma partícula passando por uma fenda dupla.

1.2.6 Princípio de correspondência (Postulado 4.)

Operadores não necessariamente comutam. Já verificamos na Sec. 1.1.6, que em uma dimensão os operadores posição e momento não comutam. Podemos generalizar para três dimensões,

$$[\hat{p}_j, \hat{x}_k] = -i\hbar\delta_{jk} \quad \text{e} \quad [\hat{p}_j, \hat{p}_k] = 0 = [\hat{x}_j, \hat{x}_k], \quad (1.47)$$

o que é facilmente verificado substituindo os operadores por $\hat{x}_k = x_k$ e $\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i}\nabla$ e deixando os comutadores agir sobre uma função de onda $\psi(x)$.

Inversamente, a mecânica quântica segue da mecânica clássica com a prescrição¹⁰, $A(q_k, p_k, t) \longrightarrow A(\hat{q}_k, \hat{p}_k, t) = \hat{A}$. Deixando a menor quanta de energia possível, $\hbar \longrightarrow 0$, o comutador desaparece, o espectro de energia torna-se contínuo e recuperamos a mecânica clássica.

⁸O vetor de Bloch é muito utilizado na descrição da interação de um sistema de dois níveis com um campo de luz (vide a apostila do curso *Interação de luz com matéria* do mesmo autor).

⁹O Schrödinger inventou a *mecânica das ondas* quando derivou a sua equação de ondas à partir da relação de dispersão para partículas massivas. O Heisenberg inventou a mecânica (detalhada nas últimas seções) que ele chamou de *mecânica das matrizes*. Mais tarde ele mostrou a equivalência formal das duas teorias.

¹⁰Considerando o ordem de Weyl.

1.2.7 Equação de Schrödinger e medidas quânticas (Postulado 5.)

A evolução temporal é dada pela equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle . \quad (1.48)$$

Um sistema fechado, desconectado do resto do mundo (chamaremos desde agora o resto do mundo de *reservatório*) não é sujeito à dissipação, isto é, não perde energia para o reservatório. Um tal sistema é sempre descrito por um hamiltoniano hermitiano. Infelizmente, este sistema também não permite vazamento de informação, isto é, não podemos medir o sistema. Isso se reflete no fato que a equação de Schrödinger não permite descrever o processo de uma *medida quântica*. Pois antes da medida o sistema pode ser em vários estados ou mesmo uma superposição de estados, enquanto depois da medida sabemos exatamente o estado. Isso equivale a uma redução de entropia, que não é permitida num sistema fechado.

O famoso *postulado de von Neumann* de *redução do estado* ou de *projeção da função de onda* formulado pelo *John von Neumann* descreve o processo de uma medida quântica em duas etapas distintas¹¹. Numa primeira fase o aparelho de medida *projeta* o operador medido $\hat{A}$ numa base de autovetores. Isto é, se a medida é compatível com o operador¹², obtemos uma distribuição de amplitudes de probabilidade dos resultados,

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{A} \left[\sum_k c_k |k\rangle \right] = \sum_k a_k c_k \langle \psi | k \rangle = \sum_k a_k |c_k|^2 , \quad (1.49)$$

com $\langle \psi | \psi \rangle = \sum_k |a_k|^2 = 1$. Por isso, podemos entender $|\langle k | \psi \rangle|^2$ como a probabilidade do sistema de estar no autoestado $|k\rangle$ ¹³.

Na segunda fase, o medidor vai *ler* o aparelho de medida e notar o resultado. Se o estado é estacionário, ele nunca vai mudar mais. Isto é, cada medida subsequente vai dar o mesmo resultado. O Exc. 1.5.2.4 ilustra o processo da medida quântica no exemplo da medida da energia de excitação de um átomo de dois níveis.

1.2.8 Equação estacionária de Schrödinger

A forma geral da equação de Schrödinger em uma dimensão é

$$\hat{H} \Psi(t, x) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, x) , \quad (1.50)$$

com $\hat{H} \equiv \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x, t)$ e $\hat{p} \equiv -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$. Se o potencial é independente do tempo, $V(x, t) = V(x)$, podemos fazer o seguinte ansatz, $\Psi(x, t) \equiv \psi(x) f(t)$. Inserindo na equação de Schrödinger, obtemos,

$$\frac{1}{\psi(x)} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = \frac{i\hbar}{f(t)} \frac{d}{dt} f(t) = \text{const.} \equiv E . \quad (1.51)$$

A solução da parte direita da equação é $i\hbar(\ln f - \ln f_0) = E(t - t_0)$. Portanto,

$$f(t) = f(0) e^{-iE(t-t_0)/\hbar} . \quad (1.52)$$

¹¹Simplificação para um estado puro.

¹²Para entender o significado de *compatível* devemos estabelecer uma teoria de medição mais completa incluindo o reservatório na descrição quântica.

¹³Alternativamente, $\hat{A} \longrightarrow \sum_k |k\rangle \langle k | \hat{A} | k \rangle \langle k |$.

Obviamente, $|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2$.

Agora podemos ver que a equação de Schrödinger estacionária,

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) , \quad (1.53)$$

é nada mais do que uma equação de autovalores. Isso significa que a mecânica de ondas do Schrödinger é equivalente á mecânica dos matrizes do Heisenberg. Os Excs. 1.5.2.5 e 1.5.2.6 pedem primeiros cálculos de autovalores e autovetores para sistemas de dois níveis.

1.3 Formalismo abstrato da mecânica quântica

O desenvolvimento formal da mecânica quântica será o assunto dessa seção. Aprenderemos como achar um conjunto completo de observáveis caracterizando um sistema, discutiremos o papel das simetrias na mecânica quântica e mostraremos como mudar entre várias representações de um mesmo sistema.

1.3.1 Álgebra de Lie

Os operadores formam uma *álgebra de Lie* $\mathcal{L}^2$. Isso significa que $\mathcal{L}^2$ é no mesmo tempo um *espaço vetorial* complexo e linear a respeito da adição e multiplicação escalar e um *anel não-comutativo* com produto interno escalar. Em particular, $\mathcal{L}^2$ é unitário, normalizado, completo e age sobre um *espaço de Hilbert* de estados quânticos e,

$$\begin{aligned} (\hat{A} + \hat{B})|\psi\rangle &= \hat{A}|\psi\rangle + \hat{B}|\psi\rangle, \\ (\alpha\hat{A})|\psi\rangle &= \alpha(\hat{A}|\psi\rangle) , \\ (\hat{A}\hat{B})|\psi\rangle &= \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) . \end{aligned} \quad (1.54)$$

As propriedades do espaço Hilbert são

$$\begin{aligned} \hat{A}|\psi + \varphi\rangle &= \hat{A}|\psi\rangle + \hat{A}|\varphi\rangle , \\ \hat{A}|a\psi\rangle &= a\hat{A}|\psi\rangle . \end{aligned} \quad (1.55)$$

Para um *operador hermitiano*, $\hat{A} = \hat{A}^\dagger$, temos $\langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\hat{A}\psi|\psi\rangle$ ou $\langle\hat{A}\rangle \equiv \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle = \langle\hat{A}\rangle^*$, utilizando a notação bra-ket de Dirac,

$$\langle\psi|^\dagger \equiv |\psi\rangle . \quad (1.56)$$

Existem operadores de identidade e de nulidade,

$$\hat{1}|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad \text{e} \quad \hat{0}|\psi\rangle = 0 . \quad (1.57)$$

Definimos o *(anti-)comutador* como

$$[\hat{A}, \hat{B}]_\mp \equiv \hat{A}\hat{B} \pm \hat{B}\hat{A} , \quad (1.58)$$

que pode ser $\neq 0$. A soma e o produto de dois operadores hermitianos são hermitianos, porque

$$(\hat{A} + \hat{B})^\dagger = \hat{A}^\dagger + \hat{B}^\dagger = \hat{A} + \hat{B} \quad \text{e} \quad (\hat{A}\hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger = \hat{B}\hat{A} . \quad (1.59)$$

As seguintes relações são sempre hermitianos,

$$\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A} \quad \text{e} \quad i(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) . \quad (1.60)$$

Definimos o *produto escalar* como,

$$\langle \psi | \varphi \rangle . \quad (1.61)$$

Dois estados são chamados *ortogonais*, se $\langle \psi | \varphi \rangle = 0$. A norma é escrita,

$$|\psi|^2 = \langle \psi | \psi \rangle^{1/2} , \quad (1.62)$$

o desvio é,

$$\Delta A \equiv \sqrt{\langle \hat{A}^2 \rangle - \langle \hat{A} \rangle^2} . \quad (1.63)$$

Um *operador unitário* é definido por $\hat{A}^{-1} = \hat{A}^\dagger$.

1.3.2 Bases completas

Se é impossível achar um conjunto de amplitudes c_n ,

$$\nexists \{c_n\} \quad \text{tal que} \quad \sum_n c_n |n\rangle = 0 , \quad (1.64)$$

as funções são chamadas de *linearmente independentes*. Um conjunto de funções linearmente independentes pode formar uma *base*. O espaço aberto por um conjunto de funções linearmente independentes se chama *espaço de Hilbert*.

Um operador $\hat{A}$ é completamente caracterizado por seus *autovalores* e *autofunções*. Se um conjunto de autofunções $|n\rangle$ é *completa*, cada estado permitido do sistema pode ser expandido nessas autofunções

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \quad \text{e} \quad \hat{A}|n\rangle = a_n |n\rangle . \quad (1.65)$$

Para calcular propriedades de um sistema específico, frequentemente queremos achar uma representação matricial para o operador $\hat{A}$. Para isso, resolvemos a equação de Schrödinger estacionária, isto é, calculamos os autovalores e *autovetores*. Quando todos os autovalores são diferentes, $a_n \neq a_m$, sabemos que os autovetores correspondentes são ortogonais, $\langle n | m \rangle = 0$,

$$\begin{aligned} \hat{A}|n\rangle &= a_n |n\rangle , & \hat{A}|m\rangle &= a_m |m\rangle , & \forall \{n, m\} \quad a_n &\neq a_m \\ \implies \forall \{n, m\} \quad \langle n | m \rangle &= \delta_{m,n} . \end{aligned} \quad (1.66)$$

O Exc. 1.5.3.1 pede para demonstrar isso.

Frequentemente, por exemplo, no caso de uma partícula confinada num potencial, existem autovalores discretos (para $E < 0$) simultaneamente com autovalores contínuos (para $E > 0$). Assumindo $\langle m | m' \rangle = \delta_{m,m'}$, $\langle m | \mathbf{k} \rangle = 0$ e $\langle \mathbf{k} | \mathbf{k}' \rangle = \delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$, com uma base completa,

$$\sum_m |m\rangle \langle m| + \int d^3k |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k}| = \hat{1} , \quad (1.67)$$

um vetor arbitrário pode ser expandido numa base ortogonal,

$$|\psi\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m | \psi \rangle + \int d^3k |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} | \psi \rangle . \quad (1.68)$$

Isso também vale para observáveis,

$$\hat{A} = \sum_{m,n} |m\rangle \langle m | \hat{A} | n \rangle \langle n| + \int d^3k d^3l |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} | \hat{A} | \mathbf{l} \rangle \langle \mathbf{l}| , \quad (1.69)$$

e funções de observáveis,

$$f(\hat{A}) = \sum_{m,n} |m\rangle f(\langle m | \hat{A} | n \rangle) \langle n| + \int d^3k d^3l |\mathbf{k}\rangle f(\langle \mathbf{k} | \hat{A} | \mathbf{l} \rangle) \langle \mathbf{l}| . \quad (1.70)$$

1.3.3 Degenerescência

Os autovetores formam uma base natural para o espaço Hilbert. No entanto, um problema surge em caso de *degenerescência*, isto é, quando alguns autovalores são iguais, $a_n = a_m$. Nesse caso os autovetores que correspondem aos autovalores degenerados não são completamente definidos, e temos que *construir* uma base verificando que todos autovetores construídos são ortogonais. Para isso, existe o método de *ortogonalização de Schmidt*, que funciona assim: Supomos que já resolvemos a equação de autovalores e que encontramos um autovalor degenerado, $\hat{A}|a_k\rangle = a|a_k\rangle$ para cada $k = 1, \dots, g_k$, onde g_k é o grau da degenerescência. Também achamos uma base completa de autovalores $|a_m\rangle$, mas que não é ortogonal, isto é, $\langle a_n | a_m \rangle \neq 0$ para todos os n, m . A tarefa consiste em construir outra base $|b_m\rangle$ satisfazendo $\langle b_n | b_m \rangle = \delta_{n,m}$.

O primeiro vetor da base ortogonal pode ser escolhido livremente, p.ex.

$$|b_1\rangle \equiv |a_1\rangle . \quad (1.71)$$

Como a base $\{|a_k\rangle\}$ é suposta completa, o segundo vetor é necessariamente uma combinação linear dos vetores $|a_k\rangle$, isto é, $|b_2\rangle = |a_2\rangle + \lambda|b_1\rangle$. Com a condição $\langle b_1 | b_2 \rangle = 0 = \langle b_1 | a_2 \rangle + \lambda \langle b_1 | b_1 \rangle$ podemos determinar o λ , e obtemos para o segundo vetor

$$|b_2\rangle \equiv |a_2\rangle - |b_1\rangle \frac{\langle b_1 | a_2 \rangle}{\langle b_1 | b_1 \rangle} . \quad (1.72)$$

Do mesmo jeito podemos, calcular para um terceiro vetor, $|b_3\rangle = |a_3\rangle + \mu|b_1\rangle + \nu|b_2\rangle$, as condições $\langle b_1 | b_3 \rangle = 0 = \langle b_1 | a_3 \rangle + \mu \langle b_1 | b_1 \rangle$ e $\langle b_2 | b_3 \rangle = 0 = \langle b_2 | a_3 \rangle + \nu \langle b_2 | b_2 \rangle$ e obter

$$|b_3\rangle \equiv |a_3\rangle - |b_1\rangle \frac{\langle b_1 | a_3 \rangle}{\langle b_1 | b_1 \rangle} - |b_2\rangle \frac{\langle b_2 | a_3 \rangle}{\langle b_2 | b_2 \rangle} . \quad (1.73)$$

Uma maneira geral de escrever é,

$$|b_k\rangle \equiv \left(1 - \frac{|b_1\rangle \langle b_1|}{\langle b_1 | b_1 \rangle} - \frac{|b_2\rangle \langle b_2|}{\langle b_2 | b_2 \rangle} - \dots \right) |a_k\rangle . \quad (1.74)$$

No Exc. 1.5.3.2 praticamos a ortogonalização de um conjunto de três vetores linearmente independentes mas não ortogonais, e no 1.5.3.3 achamos uma base ortogonal para um sistema de três níveis parcialmente degenerado.

1.3.4 Bases como operadores unitários

Uma maneira de formular o problema de autovalores é a seguinte: Seja $|n\rangle$ uma base ortonormal com os autovalores respectivos a_n de um operador $\hat{A}$:

$$\hat{A}|n\rangle = a_n|n\rangle \quad \text{com} \quad \langle n | m \rangle = \delta_{mn} . \quad (1.75)$$

Construímos as matrizes,

$$U \equiv (|1\rangle \quad |2\rangle \quad \dots) \quad \text{e} \quad \hat{E} \equiv \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \dots \\ 0 & a_2 & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} . \quad (1.76)$$

Com a definição de U temos,

$$U^\dagger = \begin{pmatrix} \langle 1| \\ \langle 2| \\ \vdots \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad U^\dagger U = \begin{pmatrix} \langle 1|1\rangle & \langle 1|2\rangle & \dots \\ \langle 2|1\rangle & \langle 2|2\rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \hat{1} . \quad (1.77)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} U^\dagger U = \hat{1} &\implies U^\dagger U U^{-1} = \hat{1} U^{-1} \implies U^\dagger = U^{-1} \\ U^\dagger U = \hat{1} &\implies U U^\dagger U U^{-1} = U \hat{1} U^{-1} \implies U U^\dagger = \hat{1} . \end{aligned} \quad (1.78)$$

Também vale,

$$\hat{A}|n\rangle = \hat{E}|n\rangle \quad \text{e} \quad \hat{A}U = U\hat{E} . \quad (1.79)$$

Isto é, conhecendo a matriz unitária (ou de *transformação*) U , podemos resolver o problema dos autovalores simplesmente por $\hat{E} = U^{-1}\hat{A}U$.

Note, que isso não vale para uma base não ortonormal. Nesse caso, precisamos fazer uma ortogonalização de Schmidt e utilizar a condição $\det \hat{U} = 1$. Usamos a técnica detalhada nesta seção para resolver os Excs. 1.5.3.4 e 1.5.3.5.

1.3.5 Sistema completa de operadores comutandos

Mesmo quando um sistema é simples, podemos fazer vários tipos de perguntas (medidas). Considerando, por exemplo, uma partícula voando livremente no espaço, podemos procurar a posição ou a velocidade dela. Seja a o resultado de uma medida da observável $\hat{A}$, isto é, $a = \langle \psi_a | \hat{A} | \psi_a \rangle$. Devido à medida sabemos que o sistema está no estado $|\psi_a\rangle$. Imediatamente depois dessa primeira medida, fazemos uma outra medida de uma *outra* observável $\hat{B}$ dando $\langle \psi_a | \hat{B} | \psi_a \rangle$. O resultado desta medida só pode dar um autoestado $b = \langle \psi_a | \hat{B} | \psi_a \rangle$, se os comutadores comutam, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$. Ou seja, *se dois operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ comutam e se $|\psi\rangle$ é um autovetor de $\hat{A}$, então $\hat{B}|\psi\rangle$ também é um autovetor de $\hat{A}$ com o mesmo autovalor*:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad , \quad a = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle \\ \implies \hat{A}(\hat{B}|\psi\rangle) = a(\hat{B}|\psi\rangle) \quad \text{e} \quad \langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle \in \mathbb{R} . \end{aligned} \quad (1.80)$$

Além disso, observamos que, se dois operadores comutam, a base ortonormal construída para um dos operadores também é ortonormal para o outro. Ou seja, *se dois operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ comutam e se $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são dois autovetores de $\hat{A}$ com diferentes autovalores, o elemento de matriz $\langle \psi_1 | \hat{B} | \psi_2 \rangle$ é igual a zero*:

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \quad , \quad a_k = \langle \psi_k | \hat{A} | \psi_k \rangle \quad \text{para } k = 1, 2 \\ \implies \langle \psi_1 | \hat{B} | \psi_2 \rangle = 0 . \end{aligned} \quad (1.81)$$

Finalmente afirmamos que, *se dois operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ comutam, podemos construir uma base ortonormal $\{|\psi_{a,b}\rangle\}$ com autovetores comuns a $\hat{A}$ e $\hat{B}$* :

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] = 0 \\ \implies \exists \{|\psi_{a,b}\rangle\} \quad \text{tal que} \quad \hat{A}|\psi_{a,b}\rangle = a|\psi_{a,b}\rangle \quad \text{e} \quad \hat{B}|\psi_{a,b}\rangle = b|\psi_{a,b}\rangle . \end{aligned} \quad (1.82)$$

As demonstrações das afirmações (1.80) to (1.82) são feitas no Exc. 1.5.3.6.

A fato que operadores comutandos têm um sistema comum de autovetores autorizando autovalores afiadados pode ser utilizado para a construção e caracterização de um estado.

Exemplo 3 (Medição do momento em direções ortogonais): Por exemplo, as soluções óbvias das equações de autovalores,

$$\hat{p}_x |\psi_{p_x}\rangle = \frac{\hbar}{i} \nabla |\psi_{p_x}\rangle = p_x |\psi_{p_x}\rangle \quad \text{e} \quad \hat{p}_y |\psi_{p_y}\rangle = p_y |\psi_{p_y}\rangle$$

são as ondas planas $e^{ip_x x/\hbar}$ e $e^{ip_y y/\hbar}$. Portanto, o estado total da partícula pode ser descrito por

$$|\psi_{p_x, p_y, p_z}\rangle = |\psi_{p_x}\rangle |\psi_{p_y}\rangle = e^{(i/\hbar)(p_x x + p_y y)} f(z) .$$

No entanto, essas autofunções são infinitivamente degeneradas, pois o momento linear na direção z não está especificado. O terceiro operador $\hat{p}_z |\psi\rangle = p_z |\psi\rangle$ comuta com os outros,

$$[\hat{p}_k, \hat{p}_m] = \delta_{k,m} .$$

Portanto,

$$|\psi_{p_x, p_y, p_z}\rangle = e^{(i/\hbar)(p_x x + p_y y + p_z z)} ,$$

é um estado possível do sistema.

Por outro lado, se nós escolhermos $\hat{p}_z^2 = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ como terceiro operador, dando autovalores p_z^2 , o estado teria sido

$$|\psi_{p_x, p_y, p_z^2}\rangle = e^{(i/\hbar)(p_x x + p_y y)} \cos \frac{p_z z}{\hbar} \quad \text{ou} \quad |\psi_{p_x, p_y, p_z^2}\rangle = e^{(i/\hbar)(p_x x + p_y y)} \sin \frac{p_z z}{\hbar} . \quad (1.83)$$

Portanto, existem duas soluções com os mesmos autovalores, p_x, p_y, p_z^2 . Para levantar essa degenerescência, precisamos introduzir mais uma observável. Essa observável pode ser, por exemplo, a *paridade* $\hat{P}$, isto é, o comportamento da função de onda sobre espelhamento $z \rightarrow -z$ no plano $x-y$. O fato, que os CCOC p_x, p_y, p_z de um lado, e $p_x, p_y, p_z^2, \hat{P}$ do outro lado são equivalentes mostra, que o número necessário de observáveis para um CCOC depende da escolha judiciosa deles.

Também, o número necessário para um *conjunto completo de operadores comutandos* (CCOC) depende do número de *graus de liberdade* e da simetria do sistema. No caso da partícula livre em uma dimensão basta considerar uma observável só, por exemplo $\hat{X}$ ou $\hat{P}$. Em três dimensões, já precisamos pelo menos três observáveis comutandos. No Exc. 1.5.3.7 tentamos achar um CCOC para uma matriz com autovalores parcialmente degenerados.

1.3.6 Relação de incerteza

Já aprendemos que observáveis que não comutam não podem ser medidas com precisão arbitrária. Esse princípio pode ser quantificado da seguinte maneira: Sejam $\hat{A}$ e $\hat{B}$ duas observáveis. Então,

$$\Delta \hat{A} \Delta \hat{B} \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle| . \quad (1.84)$$

Isso é a famosa *relação de incerteza* de Heisenberg. Por exemplo, $[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar$, e portanto $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2$. Veremos mais tarde (vide Sec. 3.3.1) que $[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$ tal que $\Delta l_x \Delta l_y \geq \hbar \langle l_z \rangle / 2$. Mais difícil mostrar, pois o tempo não tem operador simples, é $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$. No Exc. 1.5.3.8 provamos a *inequidade de Schwartz*, e no Exc. 1.5.3.9 pedimos uma derivação formal do princípio da incerteza de Heisenberg.

1.3.7 Simetrias na mecânica quântica

Já vimos na Sec. 1.3.4 que, além das observáveis, existe uma outra categoria de operadores que não corresponde às grandezas físicas mensuráveis, mas é muito útil no formalismo quântico. Esses são os operadores de *transformação unitária*. Nesta seção conheceremos alguns exemplos interessantes.

1.3.7.1 Operador de translação temporal

A evolução temporal de um sistema é descrito pela equação de Schrödinger cuja solução formal pode ser pronunciada da maneira seguinte,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\psi(0)\rangle . \quad (1.85)$$

Com isso podemos definir um operador de translação temporal,

$$\boxed{U_S(\tau) \equiv e^{-i\hat{H}\tau/\hbar} \quad \text{tal que} \quad U_S(\tau)|\psi(t)\rangle = |\psi(t+\tau)\rangle} . \quad (1.86)$$

Discutiremos a evolução temporal de maneira mais extensiva na Sec. 1.4.

1.3.7.2 Operador de translação espacial

Antes de discutir o *operador de translação* precisamos derivar a seguinte regra de cálculo com comutadores, o que será feito no Exc. 1.5.3.10:

$$e^{\hat{A}}\hat{B}e^{-\hat{A}} = \hat{B} + [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2!}[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \dots . \quad (1.87)$$

Agora aplicamos essa formula para os dois operadores $\hat{P}$ e $\hat{R}$ relacionados pela regra de comutação,

$$[\hat{P}, \hat{R}] = -i\hbar . \quad (1.88)$$

Obtemos

$$e^{(i/\hbar)a\hat{P}}\hat{R}e^{(-i/\hbar)a\hat{P}} = \hat{R} + [(i/\hbar)a\hat{P}, \hat{R}] + \frac{1}{2!}[(i/\hbar)a\hat{P}, a] + \dots = \hat{R} + a . \quad (1.89)$$

Isto é, o operador $U_{tr}(a) \equiv e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}$ faz uma translação espacial do operador de posição. O operador é unitário,

$$U_{tr}(a)^{-1} = U_{tr}(a)^\dagger , \quad (1.90)$$

e forma um grupo desde que $U_{tr}(a)U_{tr}(b) = U_{tr}(a+b)$. Resumindo o impacto do operador de translação sobre os operadores do espaço,

$$\boxed{U_{tr}^\dagger(a)\hat{R}U_{tr}(a) = \hat{R} + a \quad , \quad U_{tr}^\dagger(a)\hat{P}U_{tr}(a) = \hat{P}} , \quad (1.91)$$

onde a segunda relação é óbvia.

Para demonstrar como ele age num estado, vamos calcular,

$$\hat{R}e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}|r\rangle = e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}(\hat{R} + a)|r\rangle = (r + a)e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}|r\rangle . \quad (1.92)$$

Portanto,

$$\boxed{U_{tr}(a)|r\rangle = e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}|r\rangle = |r + a\rangle} . \quad (1.93)$$

Finalmente, comparando a expansão do operador de translação

$$e^{(-i/\hbar)a\hat{P}}|r\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar}a\hat{P} - \frac{1}{\hbar^2}\frac{(a\hat{P})^2}{2!} + \dots\right)|r\rangle , \quad (1.94)$$

com a expansão de Taylor do estado translado,

$$|r + a\rangle = \left(1 + a\frac{d}{dr} + \frac{a^2}{2!}\frac{d^2}{dr^2} + \dots\right)|r\rangle . \quad (1.95)$$

obtemos

$$\hat{P}|r\rangle = -\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dr}|r\rangle . \quad (1.96)$$

1.3.7.3 Operador de rotação

Calculamos,

$$e^{\vec{\alpha} \times} \mathbf{r} = \sum_n \frac{(\vec{\alpha} \times)^n}{n!} \mathbf{r} = \mathbf{r} + \vec{\alpha} \times \mathbf{r} + \frac{1}{2} \vec{\alpha} \times (\vec{\alpha} \times \mathbf{r}) + \dots \quad (1.97)$$

$$= \hat{\mathbf{e}}_\alpha (\hat{\mathbf{e}}_\alpha \cdot \mathbf{r}) + \hat{\mathbf{e}}_\alpha \times \mathbf{r} \sin \alpha - \hat{\mathbf{e}}_\alpha \times (\hat{\mathbf{e}}_\alpha \times \mathbf{r}) \cos \alpha, \quad (1.98)$$

como pode ser mostrado no Exc. 1.5.3.11. Definimos o operador de rotação por,

$$\boxed{U_{rt}^\dagger(\vec{\alpha}) \hat{\mathbf{R}} U_{rt}(\vec{\alpha}) = e^{\vec{\alpha} \times} \mathbf{r} \quad , \quad U_{rt}(\vec{\alpha}) |\mathbf{r}\rangle = |e^{\vec{\alpha} \times} \mathbf{r}\rangle} . \quad (1.99)$$

Para derivar a forma explicita do operador de rotação, consideramos duas rotações em torno do mesmo eixo $\vec{\alpha} = \lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha + \lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha$, tal que

$$U_{rt}(\lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha) U_{rt}(\lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha) = U_{rt}(\lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha + \lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha) . \quad (1.100)$$

Calculando a derivada desta equação por λ_1 e colocando depois $\lambda_1 = 0$, temos,

$$\begin{aligned} \frac{dU_{rt}(\lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha)}{d\lambda_1} \Big|_{\lambda_1=0} U_{rt}(\lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha) &= \frac{dU_{rt}(\lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha + \lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha)}{d(\lambda_1 + \lambda_2)} \Big|_{\lambda_1=0} \frac{d(\lambda_1 + \lambda_2)}{d\lambda_1} \Big|_{\lambda_1=0} \\ \Rightarrow \frac{d\lambda_1 \hat{\mathbf{e}}_\alpha}{d\lambda_1} \Big|_{\lambda_1=0} \cdot \nabla_{\vec{\beta}} U_{rt}(\vec{\beta}) \Big|_{\lambda_1=0} &= \frac{dU_{rt}(\lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha)}{d\lambda_2} \\ \Rightarrow \hat{\mathbf{e}}_\alpha \cdot \frac{\mathbf{L}}{i\hbar} &= \frac{dU_{rt}(\lambda_2 \hat{\mathbf{e}}_\alpha)}{d\lambda_2} , \end{aligned} \quad (1.101)$$

onde definimos o operador do momento angular $\hat{\mathbf{L}} \equiv i\hbar \nabla_{\vec{\beta}} U_{rt}(\vec{\beta}) \Big|_{\lambda_1=0}$. A solução da última equação é,

$$\boxed{U_{rt}(\vec{\alpha}) = e^{(-i/\hbar) \mathbf{L} \cdot \vec{\alpha}}} . \quad (1.102)$$

A forma explicita de $\mathbf{L}$ segue à partir da sua aplicação num estado $|\mathbf{r}\rangle$. Comparando a expansão do operador (1.102),

$$U_{rt}(\alpha) |\mathbf{r}\rangle = \left(1 - \frac{i}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \vec{\alpha} + \dots\right) |\mathbf{r}\rangle \quad (1.103)$$

com a expansão de Taylor do estado

$$|e^{\vec{\alpha} \times} \mathbf{r}\rangle = |\mathbf{r} + \vec{\alpha} \times \mathbf{r} + \dots\rangle = |\mathbf{r}\rangle + (\vec{\alpha} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle + \dots , \quad (1.104)$$

achamos

$$\hat{\mathbf{L}} |\mathbf{r}\rangle = -\frac{\hbar}{i} \mathbf{r} \times \nabla_{\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle = \hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{P} |\mathbf{r}\rangle = -\mathbf{P} \times \hat{\mathbf{r}} |\mathbf{r}\rangle , \quad (1.105)$$

isto é,

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{R}} \times \hat{\mathbf{P}} = \hat{\mathbf{P}} \times \hat{\mathbf{R}} . \quad (1.106)$$

Portanto, a observável $\hat{\mathbf{L}}$ é o *momento angular orbital* da partícula produzindo as rotações.

1.3.7.4 Transformação de Galilei

A *transformação de Galilei* (ou *Galilei boost*) é definida por,

$$T_{\mathbf{v}}\mathbf{r} = \mathbf{r} + \mathbf{v}t \quad \text{e} \quad T_{\mathbf{v}}\mathbf{p} = \mathbf{p} + m\mathbf{v} . \quad (1.107)$$

Vale $T_{\mathbf{v}_1}T_{\mathbf{v}_2} = T_{\mathbf{v}_1+\mathbf{v}_2}$. Procuramos o operador desta transformação à partir das suas ações sobre estados de posição e de momento. Para a posição temos,

$$U_G(\mathbf{v})|\mathbf{r}\rangle = e^{i\varphi(\mathbf{r})}|\mathbf{r} + \mathbf{v}t\rangle = e^{i\varphi(\mathbf{r})}e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{P}}\cdot\mathbf{v}t}|\mathbf{r}\rangle = e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{P}}\cdot\mathbf{v}t}e^{i\varphi(\hat{\mathbf{R}})}|\mathbf{r}\rangle . \quad (1.108)$$

O fator de fase $e^{i\varphi(\mathbf{r})}$ é necessário para poder descrever simultaneamente o impacto sobre o momento,

$$U_G(\mathbf{v})|\mathbf{p}\rangle = U_G(\mathbf{v})e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{R}}\cdot\mathbf{v}m}|\mathbf{p} + m\mathbf{v}\rangle = e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{P}}\cdot\mathbf{v}t}e^{i\varphi(\hat{\mathbf{R}})}e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{R}}\cdot\mathbf{v}m}|\mathbf{p} + m\mathbf{v}\rangle . \quad (1.109)$$

Para este estado pertencer ao autovalor $\mathbf{p} + m\mathbf{v}$, os prefatores não devem depender de $\hat{\mathbf{R}}$, tal que,

$$\varphi(\hat{\mathbf{R}}) = \frac{1}{\hbar}\hat{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{v}m . \quad (1.110)$$

Inserindo na Eq. (1.108) obtemos,

$$U_G(\mathbf{v}) = e^{(-i/\hbar)\mathbf{P}\cdot\mathbf{v}t}e^{(i/\hbar)\hat{\mathbf{R}}\cdot\mathbf{v}} = e^{(-i/\hbar)\mathbf{v}\cdot\mathbf{G}} . \quad (1.111)$$

Com o comutador de $\hat{\mathbf{P}}$ e $\hat{\mathbf{R}}$ derivamos,

$$[\mathbf{G} \cdot \mathbf{a}, \mathbf{G} \cdot \mathbf{b}] = 0 , \quad (1.112)$$

e com isso,

$$U_G(\mathbf{v}_1)U_G(\mathbf{v}_2) = U_G(\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2) . \quad (1.113)$$

A observável $i\hbar\nabla_{\mathbf{v}}U_G(\mathbf{v})|_{\mathbf{v}=0} = \mathbf{G} = \hat{\mathbf{P}}t = \hat{\mathbf{R}}m$ define (para $t = 0$) o operador de posição através da transformação de Galilei.

1.3.7.5 Transformação de calibre

Aprendemos em eletrodinâmica ¹⁴, que o movimento de uma partícula carregando a carga q e interagindo com um potencial elétrico $\Phi(\mathbf{r}, t)$ e um potencial vetor magnético $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ é governada pelo campos elétrico e o campo magnético,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\Phi - \partial_t\mathbf{A} \quad \text{e} \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A} . \quad (1.114)$$

Também, sabemos que os campos são invariantes a respeito da substituição,

$$\Phi \rightarrow \Phi' \equiv \Phi - \partial_t\chi \quad \text{e} \quad \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{A}' \equiv \mathbf{A} + \nabla\chi , \quad (1.115)$$

onde $\chi(\mathbf{r}, t)$ é um campo escalar chamado de *campo de calibre*.

Em mecânica quântica a *transformação de calibre* definida por,

$$U_c(\chi) = e^{-iq\chi(\mathbf{r}, t)/\hbar} \quad (1.116)$$

¹⁴Vide a apostila *Eletrodinâmica* do mesmo autor.

obviamente deixe a equação de Schrödinger invariante. Transformando os operadores e as funções de onda como,

$$\hat{H} \rightarrow U_{cl} \hat{H} U_{cl}^{-1} \equiv \hat{H}_U \quad \text{e} \quad |\psi\rangle \rightarrow U_{cl} |\psi\rangle \equiv |\psi_U\rangle, \quad (1.117)$$

calculamos para a energia,

$$\begin{aligned} \hat{H}_U |\psi_U\rangle &= U_{cl} i\hbar \frac{d}{dt} U_{cl}^{-1} |\psi_U\rangle = U_{cl} i\hbar U_{cl}^{-1} \frac{d}{dt} |\psi\rangle + U_{cl} i\hbar \left(\frac{-iq}{\hbar} U_{cl}^{-1} \frac{d\chi}{dt} \right) |\psi\rangle \\ &= i\hbar \left(\frac{d}{dt} - \frac{iq}{\hbar} \frac{d\chi}{dt} \right) |\psi\rangle, \end{aligned} \quad (1.118)$$

e para o momento,

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}}_U |\psi_U\rangle &= U_{cl} (-i\hbar \nabla) U_{cl}^{-1} |\psi_U\rangle = U_{cl} (-i\hbar) U_{cl}^{-1} (\nabla |\psi_U\rangle) + (-i\hbar) \left(\frac{-iq}{\hbar} U_{cl}^{-1} \nabla \chi \right) |\psi_U\rangle \\ &= (-i\hbar) \left[\nabla - \frac{iq}{\hbar} (\nabla \chi) \right] |\psi_U\rangle, \end{aligned} \quad (1.119)$$

Isto corresponde as substituições ¹⁵,

$$\boxed{U_{cl} i\hbar \frac{d}{dt} U_{cl}^{-1} = i\hbar \frac{d}{dt} + q \frac{d\chi}{dt} \quad \text{e} \quad U_{cl} \hat{\mathbf{p}} U_{cl}^{-1} = \hat{\mathbf{p}} - q \nabla \chi} . \quad (1.120)$$

Isto é nada mais do que a regra de acoplamento mínimo,

$$\hat{H} \rightarrow \hat{H} + q\Phi \quad \text{e} \quad \mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A}, \quad (1.121)$$

ou seja, o hamiltoniano de uma partícula carregando a carga q e interagindo com um potencial elétrico Φ e um potencial vetor magnético $\mathbf{A}$ é,

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + e\Phi. \quad (1.122)$$

1.3.8 Teorema de Noether e leis de conservação

As leis fundamentais da física frequentemente são expressidas como simetrias. O conhecimento das simetrias permite a caracterização de um sistema e do seu comportamento sem a necessidade de conhecer os seus detalhes. Muitas vezes podemos deduzir a equação diferencial do movimento à partir das simetrias. As simetrias fundamentais definem as leis fundamentais da física. Seguente o *teorema de Noether* cada simetria corresponde a uma grandeza conservada, isto é, invariável para todos os tempos. Ou seja, a invariância de um sistema para transformação de simetria representa uma *lei de conservação*. Por exemplo, a homogeneidade do espaço corresponde a conservação do momento linear.

Uma *transformação de simetria* é definida por

$$|\psi\rangle \longrightarrow U |\psi\rangle \quad \text{e} \quad \hat{Q} \longrightarrow U \hat{Q} U^\dagger. \quad (1.123)$$

Portanto, para achar uma lei de conservação, isto é, uma observável invariável (também chamada de *constante do movimento*) devemos verificar que a observável e as funções de onda transformadas satisfazem simultaneamente as mesmas equações fundamentais (isto é, a equação de Schrödinger ou a equação de Heisenberg) como a observável e as funções de onda originais.

¹⁵Em notação quadrvetorial $i\hbar \partial_\mu \longrightarrow i\hbar \partial_\mu + q \partial_\mu \chi$.

Por exemplo, se a função de onda $|\psi\rangle$ satisfaz a equação de Schrödinger, a função de onda $U|\psi\rangle$ deve fazer isso também,

$$\hat{H}U|\psi\rangle \stackrel{!}{=} i\hbar \frac{d}{dt}U|\psi\rangle = i\hbar \frac{dU}{dt}|\psi\rangle + i\hbar U \frac{d}{dt}|\psi\rangle = i\hbar \frac{dU}{dt}|\psi\rangle + U\hat{H}|\psi\rangle . \quad (1.124)$$

Por consequência, obtemos a relação,

$$[\hat{H}, U] = i\hbar \dot{U} . \quad (1.125)$$

Exemplo 4 (*Observáveis conservadas*): Um operador $\hat{B}$ que comuta com o hamiltoniano não depende explicitamente de tempo,

$$i\hbar \frac{d}{dt}\langle \hat{B} \rangle = \langle [\hat{B}, \hat{H}] \rangle .$$

isto é, ele é *conservado*. Para ver isso fazemos o seguinte cálculo,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt}\langle \psi | \hat{B} | \psi \rangle &= i\hbar \langle \dot{\psi} | \hat{B} | \psi \rangle + i\hbar \langle \psi | \dot{\hat{B}} | \psi \rangle + i\hbar \langle \psi | \hat{B} | \dot{\psi} \rangle \\ &= \langle \dot{\psi} | \hat{H}^\dagger \hat{B} | \psi \rangle + 0 + \langle \psi | \hat{B} | \hat{H} \psi \rangle = \langle \psi | [\hat{B}, \hat{H}] | \psi \rangle . \end{aligned}$$

1.3.8.1 Homogeneidade temporal

A *homogeneidade temporal* significa invariância à respeito de uma translação no tempo, isto é, á respeito da transformação unitária temporal

$$U(\tau) \equiv |\psi(\tau)\rangle \langle \psi(0)| = e^{(i/\hbar)\hat{E}\tau} . \quad (1.126)$$

Como $\frac{d}{dt}e^{(i/\hbar)\hat{E}\tau} = 0$, isso significa $[e^{(i/\hbar)\hat{E}\tau}, \hat{H}] = 0$, o que implica á conservação de energia $[\hat{E}, \hat{H}] = 0$. Isso será verificado no Exc. 1.5.3.12.

Exemplo 5 (*Homogeneidade do tempo*): Imaginamos a seguinte experiência mental ou *Gedankenexperiment*: Consideramos dois corpos atraentes que se afastam um do outro até chegar no perihelo. Neste momento, antes que os corpos se aproximam de volta, mudamos as leis, por exemplo, modificando a força da atração. Quando os corpos chegam no ponto inicial a energia total não é nula. Por isso, a conservação da energia indica que as leis são invariáveis.

1.3.8.2 Isotropia temporal

As leis fundamentais da física clássica e da mecânica quântica são todas simétricas a respeito do *reverso do tempo*. Isto é, elas são invariantes quando trocamos a seta temporal, $t \rightarrow -t$.

1.3.8.3 Homogeneidade do espaço

Homogeneidade do espaço significa invariância para translação espacial, isto é, á respeito da transformação unitária translacional

$$U_{tr}(\mathbf{a}) \equiv |\mathbf{r} + \mathbf{a}\rangle \langle \mathbf{r}| = e^{(-i/\hbar)\mathbf{p} \cdot \mathbf{a}} . \quad (1.127)$$

Isso é equivalente á conservação de momento $[\hat{\mathbf{p}}, \hat{H}] = 0$ ¹⁶.

Exemplo 6 (Homogeneidade do espaço): O teorema de Ehrenfest diz que $[\hat{\mathbf{p}}, H] = -i\hbar \frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}}$. Portanto, o comutador não é nulo quando tem um potencial, $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + V(\hat{\mathbf{r}})$. Isso é obvio, pois o potencial introduz uma inhomogeneidade de energia para uma partícula interagindo com o potencial. No entanto, isso não significa que o espaço mesmo é inhomogêneo, pois para verificar a invariância translacional do espaço devemos deslocar o sistema inteiro, isto é, a partícula junto com o potencial. Por exemplo, se o potencial é gerado por uma outra partícula devemos considerar o hamiltoniano $\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}_1^2/2m_1 + \hat{\mathbf{p}}_2^2/2m_2 + V(\hat{\mathbf{r}}_1 - \hat{\mathbf{r}}_2)$.

1.3.8.4 Isotropia espacial

Isotropia espacial significa invariância para rotação, isto é, á respeito da transformação unitária rotacional

$$U_{rt}(\phi) \equiv e^{(-i/\hbar)\hat{\mathbf{L}}\phi} . \quad (1.128)$$

Isso é equivalente á conservação do momento angular $[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = 0$.

Exemplo 7 (Isotropia do espaço): Imaginamos agora que as forcas de atração de dois corpos não são iguais. Isto é, contrario a terceira lei de Newton o corpo A atrai o corpo B mais do que o corpo B atrai o corpo A. Nesse caso depois de um tempo os dois corpos têm momentos diferentes.

1.3.8.5 Conservação da paridade

Além das transformações de simetrias continuas existem transformações discretas. As simetrias discretas são importantes na física das partículas elementares. A *conservação da paridade* significa invariância á reflexão espacial: $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$. A transformação de paridade é definida pelo espalhamento da função de onda num ponto do espaço, por exemplo $x = 0$,

$$\hat{P}|\psi(x)\rangle \equiv |\psi(-x)\rangle . \quad (1.129)$$

com

$$\hat{P}^2 = \hat{P} . \quad (1.130)$$

Falamos de paridade *par*, quando $\hat{P}|\psi(x)\rangle = |\psi(x)\rangle$ e de paridade *ímpar*, quando $\hat{P}|\psi(x)\rangle = -|\psi(x)\rangle$. Vide 1.5.3.13.

1.3.8.6 Invariância à velocidade do sistema inercial

O *Galilei boost* demanda invariância de Galilei á respeito da transformação,

$$U_G(\mathbf{v} \equiv |\mathbf{r} + \mathbf{v}t, \mathbf{p} + m\mathbf{v}\rangle \langle \mathbf{r}, \mathbf{p}| , \quad (1.131)$$

isto é, a independência da velocidade $\mathbf{v}$ do sistema inercial.

¹⁶Imagine que as forcas de atração de dois corpos não são iguais. Contrario a terceira lei de Newton o corpo A atrai o corpo B, mais do que o corpo B atrai o corpo A. Nesse caso depois de um tempo os dois corpos tem momentos diferentes. Como a transformação unitária $U_{tr}(\mathbf{a}) = e^{-i\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}/\hbar} \simeq 1 - i\epsilon\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}/\hbar + \dots$ temos

$$U_{tr}H|\psi\rangle = U_{tr}E_\psi|\psi\rangle = E_\psi U|\psi\rangle = H|\psi(\mathbf{r} + \mathbf{a})\rangle =? = H|\psi(\mathbf{r})\rangle .$$

Como $[H, \mathbf{p}] = 0$, a equação de Heisenberg dá,

$$\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi|\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}|\psi\rangle = \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|[\mathbf{p}\cdot\mathbf{a}, H]|\psi\rangle = 0 .$$

1.3.8.7 Conservação da carga

Consideramos de novo a *transformação de calibre* (1.115). Sabemos, que a densidade lagrangiana em espaço livre é dada em termos dos potenciais por,

$$\begin{aligned}\mathcal{L}(x^\mu) &= \frac{1}{4\mu_0} F^{\mu\nu} F_{\mu\nu} - A_\mu j^\mu = \frac{\varepsilon_0}{2} \mathbf{E}^2 - \frac{1}{2\mu_0} \mathbf{B}^2 - A_\mu j^\mu \\ &= \frac{\varepsilon_0}{2} [\nabla\Phi(x^\mu) + \partial_t \mathbf{A}]^2 - \frac{1}{2\mu_0} [\nabla \times \mathbf{A}]^2 - \Phi\rho + \mathbf{A} \cdot \mathbf{j} ,\end{aligned}\quad (1.132)$$

e a ação é simplesmente a integral quadridimensional,

$$S = \int \mathcal{L}(x^\mu) dV dt . \quad (1.133)$$

À partir da formulação lagrangiana, as equação de Maxwell podem ser derivadas requerendo que a ação seja mínima, $\delta S = 0$, o que lida às equações de Euler-Lagrange. Como as equações dos campos não mudam sob transformação de calibre, isso implica que a ação também fica inalterada.

Para encontrar a relação com a *conservação da carga*, simplesmente devemos comparar as ações em calibres diferentes. Primeiramente, exprimimos o lagrangiano transformado no antigo calibre,

$$\begin{aligned}\mathcal{L}'(x^\mu) &= \frac{\varepsilon_0}{2} \{ \nabla[\Phi - \partial_t \chi] + \partial_t[A + \nabla\chi] \}^2 - \frac{1}{2\mu_0} \{ \nabla \times [\mathbf{A} + \nabla\chi] \}^2 \\ &\quad - [\Phi - \partial_t \chi]\rho + [\mathbf{A} + \nabla\chi] \cdot \mathbf{j} \\ &= \mathcal{L} + (\partial_t \chi)\rho + \nabla\chi \cdot \mathbf{j} .\end{aligned}\quad (1.134)$$

Com este resultado podemos calcular a diferencia entre as ações sob transformação de calibre e relembrar, que eles não podem ser diferentes:

$$0 \stackrel{!}{=} S' - S = \int [\partial_t \chi \rho + \nabla\chi \cdot \mathbf{j}] dV dt = - \int \chi [\partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{j}] dV dt , \quad (1.135)$$

usando integração parcial. Isso é a *equação de continuidade* derivada à partir da invariança de calibre da ação. O calculo realmente é dada mais do que uma aplicação do teorema de Noether à partir do qual poderíamos ter derivado diretamente a equação de continuidade, $\partial_\mu j^\mu = 0$.

Resumindo, a conservação da carga significa invariância á respeito das transformações de calibre,

$$U_{cl}(\chi) \equiv e^{-iq\chi(\mathbf{r},t)/\hbar} , \quad (1.136)$$

onde χ é o campo de calibre. Notamos que q e χ são observáveis conjugadas. Portanto, se $[\chi, \hat{H}] = 0$, a carga q é uma grandeza conservada.

As transformações podem ser combinadas. Por exemplo, achamos hoje em dia que todas leis são invariáveis a respeito da transformação CPT, isto é, a combinação de *conjugação da carga*, *inversão da paridade* e *transformação θ* .

1.3.9 Representações

1.3.9.1 Representação espacial

O espaço de Hilbert pode ser discreto ou contínuo como no caso do momento de uma partícula livre. Neste caso, os autovalores são distribuídas continuamente, pois a equação

$$-i\hbar \nabla_r \psi(\mathbf{r}) = \mathbf{p} \psi(\mathbf{r}) , \quad (1.137)$$

tem soluções para cada valor de E . As autofunções são $\psi(\mathbf{r}) = ae^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$. A Eq. (1.137) claramente tem a forma de uma equação de autovalores para a qual já introduzimos o formalismo matricial de Heisenberg. A pergunta agora é, como estas descrições se combinam.

Observáveis que não comutam correspondem á expansões em diferentes bases e geram representações alternativas. Por exemplo, podemos representar a mecânica quântica em *espaço de posição* ou em *espaço de momento linear*. Se $|\mathbf{r}\rangle$ é uma base do espaço de estados da partícula,

$$\hat{\mathbf{R}}|\mathbf{r}\rangle = \mathbf{r}|\mathbf{r}\rangle \quad , \quad \langle\mathbf{r}'|\mathbf{r}\rangle = \delta^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad , \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{r}\rangle\langle\mathbf{r}|d^3r = \mathbf{1} \quad , \quad (1.138)$$

podemos expandir um vetor de estado numa base de posição como

$$|\psi(t)\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} |\mathbf{r}\rangle\psi(t, \mathbf{r})d^3r \quad . \quad (1.139)$$

As grandezas $\langle\mathbf{r}|\psi(t)\rangle = \psi(t, \mathbf{r})$ são as funções de onda de Schrödinger. Também podemos dizer que as funções de onda são as coordenadas do estado na base particular $|\mathbf{r}\rangle$. Por consequência

$$\langle\mathbf{r}|\hat{\mathbf{R}}|\mathbf{r}'\rangle = \mathbf{r}\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.140)$$

$$\langle\mathbf{r}|f(\hat{\mathbf{R}})|\mathbf{r}'\rangle = f(\mathbf{r})\delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad . \quad (1.141)$$

Também vale

$$\langle\mathbf{r}|\hat{A}|\psi(t)\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\psi(t, \mathbf{r}')d^3r' \quad , \quad (1.142)$$

onde a grandeza $A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \langle\mathbf{r}|\hat{A}|\mathbf{r}'\rangle$ e chamada *kernel* do operador. A transição à partir da mecânica abstrata de Heisenberg até a mecânica de ondas de Schrödinger é feito pelas substituições $|\psi(t)\rangle \rightarrow \psi(t, \mathbf{r})$ e $\hat{A} \rightarrow A(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$.

1.3.9.2 Representação de momento

A relação de incerteza é simétrica em $\hat{r}$ e $\hat{p}$. Nada nós impede escolher como base

$$\hat{\mathbf{P}}|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}|\mathbf{p}\rangle \quad , \quad \langle\mathbf{p}'|\mathbf{p}\rangle = \delta^3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \quad , \quad \int_{P^3} |\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|d^3p = \mathbf{1} \quad , \quad (1.143)$$

com as funções de onda

$$|\psi(t)\rangle = \int_{R^3} |\mathbf{p}\rangle\varphi(\mathbf{p}, t)d^3p \quad , \quad (1.144)$$

onde $\langle\mathbf{p}|\psi(t)\rangle = \varphi(t, \mathbf{p})$. As formulas são análogas á representação espacial. Em particular na representação de momento o operador de posição é $\mathbf{r} = i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}$.

As representações seguem uma da outra por transformação de by Fourier. Desde $-i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \mathbf{p}\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle$, sabemos

$$\langle\mathbf{r}|\mathbf{p}\rangle = \frac{1}{h^{3/2}} \exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}\right) \quad , \quad (1.145)$$

onde o prefator $\hbar^{-3/2}$ é introduzido para tomar conta das unidades dos estados ¹⁷. ψ e φ são representações diferentes do mesmo estado quântico relacionadas por

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \psi(t) \rangle d^3 p = \frac{1}{\hbar^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} / \hbar} \varphi(\mathbf{p}, t) d^3 p = \psi(\mathbf{r}, t) \\ \langle \mathbf{p} | \psi(t) \rangle &= \int_{\mathbb{R}^3} \langle \mathbf{p} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \psi(t) \rangle d^3 r = \frac{1}{\hbar^{3/2}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{p} / \hbar} \psi(\mathbf{r}, t) d^3 r = \varphi(\mathbf{p}, t) .\end{aligned}\quad (1.146)$$

Ou usando o vetor de onda $\hbar \mathbf{k} = \mathbf{p}$,

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^3} e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} \tilde{\varphi}(\mathbf{k}) d^3 k \quad \text{e} \quad \tilde{\varphi}(\mathbf{k}) = \int_{\mathbb{R}^3} e^{-i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}} \psi(\mathbf{r}) d^3 r , \quad (1.147)$$

definindo a função $\tilde{\varphi}(\mathbf{k}) \equiv \hbar^{3/2} \varphi(\mathbf{p})$. Aplicando a transformação de Fourier sobre funções de operadores podemos calcular,

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{r} | G(\hat{\mathbf{P}}) | \mathbf{r}' \rangle &= \int d^3 p \langle \mathbf{r} | G(\hat{\mathbf{P}}) | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle = \int d^3 p G(\mathbf{p}) \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle \\ &= \frac{1}{\hbar^{3/2}} \int d^3 p G(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} = \frac{1}{\hbar^3} (\mathcal{F}G)(\mathbf{r} - \mathbf{r}') .\end{aligned}\quad (1.148)$$

No Exc. 1.5.3.14 mostraremos $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle = (\hbar/i) \nabla \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$, justificando assim, que podemos entender um operador como uma regra determinando o que acontece com uma função. Por exemplo, a regra $\hat{p}_x$, diz que a função deve ser derivada para x .

1.4 Evoluções temporais

1.4.1 Transformações unitárias

O melhor que podemos fazer para caracterizar um sistema é obviamente medir todas as observáveis. No entanto, as funções do estado não são fixadas sem ambiguidade. Pois definindo um operador unitário, $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$, obtemos

$$\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{U}^\dagger \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger \hat{U} | \psi \rangle = \langle \hat{U} \psi | \hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger | \hat{U} \psi \rangle . \quad (1.149)$$

Isto é, trocando $|\psi\rangle$ por $\hat{U}|\psi\rangle$ e no mesmo tempo $\hat{A}$ por $\hat{U} \hat{A} \hat{U}^\dagger$, obtemos grandezas descrevendo a mesma realidade física, isto é, os autovalores ficam inalterados. Isso nós permite escolher a melhor representação matemática para um problema específico. Como exemplo, aplicaremos a transformação unitária temporal para resolver a dinâmica de um sistema de dois níveis acoplados no Exc. 1.5.4.1.

1.4.2 Imagens de Heisenberg e de Schrödinger

Um exemplo importante são as imagens de Heisenberg e de Schrödinger.

Consideramos um hamiltoniano estacionário,

$$\hat{H} = \hat{H}(\hat{\mathbf{P}}_S, \hat{\mathbf{R}}_S) \quad \text{com} \quad \frac{d}{dt} \hat{\mathbf{P}}_S = \frac{d}{dt} \hat{\mathbf{R}}_S = 0 . \quad (1.150)$$

¹⁷Note que as unidades das funções de onda são definidas por normalização: $\langle \mathbf{r}' | \mathbf{r} \rangle = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Introduzindo a parentese [...] para extrair a unidade de uma grandeza física, constatamos, $[[\mathbf{r}]] = [\psi(\mathbf{r})] = [r^{-3/2}]$ e $[[\mathbf{p}]] = [\varphi(\mathbf{p})] = [p^{-3/2}]$. Não atribuímos unidade para o estado abstrato $|\psi\rangle$, ou seja, $[[|\psi\rangle]] = 1$.

Isto é, as observáveis do sistema $\hat{A}_S(\hat{\mathbf{P}}_S, \hat{\mathbf{R}}_S, t)$ só podem depender *explicitamente* do tempo, mas não através dos operadores $\hat{\mathbf{P}}_S$ e $\hat{\mathbf{R}}_S$,

$$\frac{d}{dt}\hat{A}_S(t, \hat{P}_S, \hat{R}_S) = \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_S(t) + \dot{\hat{P}}_S \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial P_S} + \dot{\hat{R}}_S \frac{\partial \hat{A}_S}{\partial R_S} = \frac{\partial}{\partial t}\hat{A}_S(t) . \quad (1.151)$$

Nesse caso a solução formal da equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{d}{dt}|\psi_S(t)\rangle = \hat{H}|\psi_S(t)\rangle , \quad (1.152)$$

pode ser escrita,

$$|\psi_S(t)\rangle = e^{-(i/\hbar)\hat{H}t}|\psi_S(0)\rangle \equiv \hat{U}(t)|\psi_S(0)\rangle . \quad (1.153)$$

Isto é, a dinâmica temporal é completamente dentro das funções de ondas. Os operadores $\hat{\mathbf{P}}_S$ e $\hat{\mathbf{R}}_S$ são estacionários. Isso se chama a *imagem de Schrödinger*.

Do outro lado sabemos já, que transformações unitárias não mudam a física do sistema. Portanto, o sistema descrito por

$$|\psi_S(t)\rangle \longrightarrow \hat{U}(t)^\dagger |\psi_S(t)\rangle \equiv |\psi_H\rangle \quad \text{com} \quad \hat{A}_S(t) \longrightarrow \hat{U}(t)^\dagger \hat{A}_S(t) \hat{U}(t) \equiv \hat{A}_H(t) \quad (1.154)$$

é equivalente. Nessa *imagem de Heisenberg* as funções de onda são independentes do tempo,

$$\frac{d}{dt}|\psi_H\rangle = \frac{d}{dt}|\psi_S(0)\rangle = 0 . \quad (1.155)$$

Más os operadores dependem *im-* e *explicitamente* do tempo,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\hat{A}_H(t) &= \frac{d}{dt} \left(\hat{U}(t)^\dagger \hat{A}_S(t) \hat{U}(t) \right) = \frac{d\hat{U}^\dagger}{dt} \hat{A}_S(t) \hat{U}(t) + \hat{U}(t)^\dagger \hat{A}_S(t) \frac{d\hat{U}}{dt} + \hat{U}(t)^\dagger \frac{\partial \hat{A}_S(t)}{\partial t} \hat{U}(t) \\ &= \frac{i}{\hbar} \hat{H}^\dagger \hat{U}(t)^\dagger \hat{A}_S \hat{U}(t) + \hat{U}(t)^\dagger \hat{A}_S \frac{-i}{\hbar} \hat{H} \hat{U}(t) + \hat{U}^\dagger \frac{\partial \hat{A}_S(t)}{\partial t} \hat{U}(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{A}_H] + \frac{\partial \hat{A}_H(t)}{\partial t} . \end{aligned} \quad (1.156)$$

O Exc. 1.5.4.2 pede para calcular $\frac{d}{dt}\hat{P}_H$ e $\frac{d}{dt}\hat{R}_H$ e no Exc. 1.5.4.3 usaremos a imagem de Heisenberg para derivar as equações do movimento de uma partícula confinada num potencial.

Os teoremas podem ser generalizados para hamiltonianos dependentes do tempo, $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$. Uma imagem frequentemente utilizada é a *imagem de interação*¹⁸ mas não vamos aprofundar aqui (vide Sec. 4.4).

1.4.3 Teorema de Ehrenfest

As observáveis na imagem de Heisenberg seguem as mesmas equações de movimento como as grandezas clássicas correspondentes. Esse *princípio de correspondência* se chama *teorema de Ehrenfest*. Por exemplo, quando trabalhamos com variáveis de posição e de momento $[\hat{x}, \hat{k}] = i$ e $\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m}\hat{k}^2 + V(\hat{x})$ obtemos

$$[\hat{x}, \hat{H}] = i\hbar \frac{\delta \hat{H}}{\delta \hat{p}} \quad \text{e} \quad [\hat{p}, \hat{H}] = -i\hbar \frac{\delta \hat{H}}{\delta \hat{x}} , \quad (1.157)$$

¹⁸Vide a apostila do curso *Interação de luz com matéria* do mesmo autor.

e utilizando a equação de Heisenberg,

$$\dot{\hat{x}} = \frac{\delta \hat{H}}{\delta \hat{p}} \quad \text{e} \quad \dot{\hat{p}} = -\frac{\delta \hat{H}}{\delta \hat{x}} . \quad (1.158)$$

Demonstraremos isso no Exc. 1.5.4.4 para o caso de um potencial harmônico.

A equação do movimento para os valores esperados das observáveis na imagem de Schrödinger adota a forma

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle A_S \rangle &= \langle \partial_t \psi | A_S | \psi \rangle + \langle \psi | \partial_t A_S | \psi \rangle + \langle \psi | A_S | \partial_t \psi \rangle \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \langle A_S \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle [H, A_S] \rangle . \end{aligned} \quad (1.159)$$

Os valores esperados se comportam como observáveis de Heisenberg na Eq. (1.156), isto é, seguem as leis da mecânica de Hamilton e de Newton.

O resultado importante agora é que as equações que governam os valores esperados das observáveis são iguais nas duas imagens, pois da imagem de Heisenberg obtemos com a Eq. (1.156),

$$\frac{d}{dt} \langle A_H \rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle A_H \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle [H, A_H] \rangle .$$

1.4.3.1 Generalização do comutador

Para operadores lineares satisfazendo $[\hat{A}, \hat{B}] = i$ podemos dar a seguinte relação: $[\hat{A}, F(\hat{A}, \hat{B})] = i \frac{\delta F(\hat{A}, \hat{B})}{\delta \hat{B}}$. Isso pode ser verificado facilmente por uma expansão de Taylor de $F(\hat{A}, \hat{B})$ por $\hat{B}$ em torno de $\hat{B} = 0$. Uma consequência imediata de $[\hat{p}, \hat{r}] = -i\hbar$ é

$$[\hat{p}, F(\hat{r})] = -i\hbar \frac{\delta F(\hat{r})}{\delta \hat{r}} . \quad (1.160)$$

A observável do momento não é definido singularmente pela relação de comutação, porque cada operador transformado unitariamente satisfaz a relação também. Podemos expandir um momento unitariamente equivalente como $\tilde{p} = U p U^\dagger = e^{iF(r)} p e^{-iF(r)} = p + i[F(r), p] + \frac{1}{2!}[F(r), [F(r), p]] + \dots$ usando a relação (1.123).

1.4.4 Aproximação quase-clássica (WKB)

Podemos exprimir a correspondência entre a mecânica clássica e quântica pela seguinte analogia,

$$\begin{aligned} \varrho(p, q) &= \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I \delta(p - p_i) \delta(q - q_i) \quad (\text{i}) & \hat{\varrho} &= \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I |p_i q_i\rangle \langle q_i p_i| \\ \langle A \rangle(p, q) &= \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I A(p_i, q_i) \quad (\text{ii}) & \langle \hat{A} \rangle &= \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I \langle p_i q_i | \hat{A} | q_i p_i \rangle \\ \Rightarrow \langle A \rangle(p, q) &= \int A(p, q) \varrho(p, q) dp dq \quad (\text{iii}) & \langle \hat{A} \rangle &= \sum_{i=1}^I \langle p_i q_i | \hat{\varrho} \hat{A} | q_i p_i \rangle . \end{aligned} \quad (1.161)$$

O objetivo é de trazer esta analogia até o ponto de atribuir às funções quânticas $\hat{A}$ de maneira inequívoca funções clássicas correspondentes $A(p, q)$ satisfazendo formula clássicas. Conseguimos isto por,

$$\boxed{A(p, q) \equiv \langle p | \hat{A} | q \rangle \langle q | p \rangle \quad \text{ou seja} \quad \hat{A} \equiv \int |p\rangle \langle p| A(p, \hat{q}) dp = \int A(\hat{p}, q) |q\rangle \langle q| dq} , \quad (1.162)$$

com a normalização,

$$\begin{aligned} \langle q|q' \rangle &= h^{I/2} \delta(q - q') \quad \text{e} \quad \langle p|p' \rangle = h^{I/2} \delta(p - p') \quad \text{e} \quad \langle p|q \rangle = h^{-I/2} e^{ipq/\hbar} \quad (1.163) \\ \int |q\rangle \langle q| dq &= \mathbb{I} = \int |p\rangle \langle p| dp, \end{aligned}$$

com $p, q \in \mathbb{R}^I$ e $|p\rangle = |p_1\rangle |p_2\rangle \dots |p_I\rangle$. Obtemos para distribuições clássicas para posição e momento,

$$\begin{aligned} \int \varrho(p, q) dp dq &= 1 \quad (1.164) \\ \int \varrho(p, q) dp &= \langle q|\hat{\varrho}|q\rangle = w(q) = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I \langle \delta(\hat{q} - q_i) \\ \int \varrho(p, q) dq &= \langle p|\hat{\varrho}|p\rangle = w(p) = \frac{1}{I} \sum_{i=1}^I \langle \delta(\hat{p} - p_i) . \end{aligned}$$

Agora expandimos o comutador $[\hat{A}, \hat{B}]$ por potências de $\hbar$:

$$\begin{aligned} (AB)(p, q) &= \langle p|\hat{A}\hat{B}|q\rangle \langle q|p\rangle \quad (1.165) \\ &= \langle p|\int |p'\rangle \langle p'| A(p', \hat{q}) dp' \int B(\hat{p}, q') |q'\rangle \langle q'| dq' |q\rangle \langle q|p\rangle = \langle p|A(p, \hat{q})B(\hat{p}, q)\langle q|p\rangle . \end{aligned}$$

Expandimos,

$$\begin{aligned} A(p, \hat{q}) &= A|_q + \left. \frac{\partial A}{\partial q} \right|_q (\hat{q} - q) + \dots + \frac{1}{n!} \frac{\partial^n A}{\partial q^n} (\hat{q} - q)^n + \dots \quad (1.166) \\ B(\hat{p}, q) &= B|_p + \left. \frac{\partial B}{\partial p} \right|_p (\hat{p} - p) + \dots + \frac{1}{m!} \frac{\partial^m B}{\partial p^m} (\hat{p} - p)^m + \dots . \end{aligned}$$

Agora,

$$\begin{aligned} (AB)(p, q) &= AB + A \frac{\partial B}{\partial p} \langle p|\hat{p} - p|q\rangle \langle q|p\rangle + \frac{\partial A}{\partial q} B \langle p|\hat{q} - q|q\rangle \langle q|p\rangle + \dots \quad (1.167) \\ &+ \frac{1}{m!n!} \frac{\partial^n A}{\partial q^n} \frac{\partial^m B}{\partial p^m} \langle p|(\hat{q} - q)^n (\hat{p} - p)^m |q\rangle \langle q|p\rangle + \dots . \end{aligned}$$

Mas agora temos, $[(\hat{p} - p), (\hat{q} - q)] = [\hat{p}, \hat{q}] = \hbar/i$ com a consequência,

$$[(\hat{p} - p), (\hat{q} - q)^n] = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial (\hat{q} - q)^n}{\partial (\hat{q} - q)} = \frac{\hbar}{i} (\hat{q} - q)^{n-1} n . \quad (1.168)$$

Além disso,

$$[(\hat{q} - q)^n, (\hat{p} - p)^m] = (\hat{p} - p)[(\hat{q} - q)^n, (\hat{p} - p)^{m-1}] + [(\hat{q} - q)^n, (\hat{p} - p)](\hat{p} - p)^{m-1} . \quad (1.169)$$

Por causa de $\langle p|\hat{p} - p = 0$ todos os termos com $\hat{p} - p$ zeram,

$$\begin{aligned} (\hat{q} - q)^n (\hat{p} - p)^m &= [(\hat{q} - q)^n, (\hat{p} - p)](\hat{p} - p)^{m-1} = \hbar i n (\hat{q} - q)^{n-1} (\hat{p} - p)^{m-1} \quad (1.170) \\ &= \begin{cases} (\hbar i)^n n! (\hat{p} - p)^{m-n} & \text{para } m \geq n \\ (\hbar i)^n m! (\hat{q} - q)^{n-m} & \text{para } n \geq m \end{cases} = (\hbar i)^n n! \delta_{nm} . \end{aligned}$$

Finamente,

$$(AB)(p, q) = (\hbar i)^n n! \frac{\partial^n A}{\partial q^n} \frac{\partial^n B}{\partial p^n} . \quad (1.171)$$

1.5 Exercícios

1.5.1 Antecedentes históricos

1.5.1.1 Ex: Conservação da probabilidade

Demonstre a conservação local da probabilidade através das definições das densidades de probabilidade, $\rho(\mathbf{r}, t)$, e de corrente $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$.

1.5.1.2 Ex: Teorema de Fourier

A distribuição espacial de uma partícula seja dada por uma função gaussiana com a largura Δx . Calcule a distribuição de momento e a sua largura Δp . Só considere uma dimensão espacial. Mostre $\Delta x \Delta p = \hbar$ utilizando a definição *rms* para as larguras.

1.5.2 Postulados da mecânica quântica

1.5.2.1 Ex: Realidade dos autovalores

Demonstre que os autovalores de uma observável são reais.

1.5.2.2 Ex: Vetor de Bloch

Calcule o valor esperado do comprimento do vetor de Bloch.

1.5.2.3 Ex: Superposição quântica

Discute como matrizes podem descrever a criação de estados de superposição no exemplo de uma partícula passando por uma fenda dupla. Identifique as fendas com os estados $\langle 1| = \begin{pmatrix} 1 & 0 \end{pmatrix}$ e $\langle 2| = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}$ e constrói uma observável para a posição da partícula. Como esta observável deve se comportar no é limite clássico.

1.5.2.4 Ex: Medida quântica

Explique a ideia da medida quântica no exemplo de uma medida da energia de excitação de um átomo de dois níveis.

1.5.2.5 Ex: Átomo de dois níveis

Considere um átomo de dois níveis. O hamiltoniano é dado por,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_0 \end{pmatrix}.$$

Usando a equação de Schrödinger estacionária, calcule autovalores e autovetores.

1.5.2.6 Ex: Molécula de amônia

Considere os dois estados $|1\rangle$ e $|2\rangle$ da molécula de amônia esquematizados na figura. Suponha que eles estão ortonormalizados, $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$, e que apenas esses dois estados sejam acessíveis ao

sistema, de forma que podemos descrevê-lo usando a base formada por $|1\rangle$ e $|2\rangle$. Nessa base o hamiltoniano H do sistema é dado por

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & -E_1 \\ -E_1 & E_0 \end{pmatrix}.$$

- Se inicialmente o sistema estiver no estado $|1\rangle$, ele permanecerá nesse estado em um instante posterior? E se estiver no estado $|2\rangle$?
- Obtenha os autovalores E_I e E_{II} e os respectivos autovetores $|I\rangle$ e $|II\rangle$ de H , expressando os em termos de $|1\rangle$ e $|2\rangle$.
- Qual a probabilidade de medirmos uma energia E_I no estado seguinte

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}}|1\rangle - \frac{2}{\sqrt{5}}|2\rangle.$$

- Baseado no resultado acima, podemos prever pelo menos uma frequência de emissão de radiação eletromagnética possível para uma amostra de amônia. Qual é essa frequência?

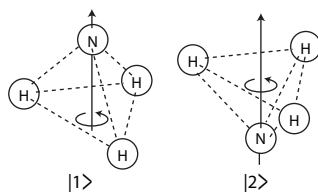


Figura 1.1: Os dois estados da molécula de amônia.

1.5.3 Formalismo abstrato da mecânica quântica

1.5.3.1 Ex: Ortogonalidade

Demonstre que dois autovetores de um operador hermitiano associados a dois autovalores diferentes são ortogonais.

1.5.3.2 Ex: Ortonormalização

Ortonormalize a base $\langle a_1| = (1 \ -1 \ 0)$, $\langle a_2| = (0 \ 1 \ 0)$, $\langle a_3| = (0 \ 1 \ 1)$.

1.5.3.3 Ex: Base ortonormal

Construa uma base ortonormal para o seguinte operador descrevendo um sistema de três níveis parcialmente degenerados

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}.$$

1.5.3.4 Ex: Equação de autovalores

Calcule a matriz unitária U transformando o hamiltoniano $\hat{H} = \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix}$ para a matriz diagonal $E = U^\dagger \hat{H} U$.

1.5.3.5 Ex: Autovalores e autovetores

Acha os autovalores e -vetores do operador $\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$ e constrói a matriz unitária transformando este operador numa matriz diagonal.

1.5.3.6 Ex: Operadores comutandos

- Demonstre que, se dois operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ comutam e se $|\psi\rangle$ é um autovetor de $\hat{A}$, $\hat{B}|\psi\rangle$ também é um autovetor de $\hat{A}$ com o mesmo autovalor.
- Demonstre que, se dois operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ comutam e se $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ são dois autovetores de $\hat{A}$ com diferentes autovalores, o elemento de matriz $\langle\psi_1|\hat{B}|\psi_2\rangle$ é igual a zero.
- Demonstre que, se dois operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ comutam, podemos construir uma base ortonormal com autovetores comuns a $\hat{A}$ e $\hat{B}$.

1.5.3.7 Ex: Autovalores

- Acha os autovalores e os autovetores do operador $\hat{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & \mu & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ para $0 < \mu < 2$.
- Escreve a matriz unitária U que satisfaz a auto-equação: $\hat{A}U = UE_A$, onde E_A é a matriz que tem todos autovalores de $\hat{A}$ na diagonal.
- Agora considere o caso $\mu = 0$. Acha um CCOC conjunto completo de operadores comutandos. Isto é, calcule as componentes de um segundo operador $\hat{B}$ comutando com $\hat{A}$ em função das suas autovalores λ_1 , λ_2 e λ_3 , e verifique $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

1.5.3.8 Ex: Inigualdade de Schwartz

Demonstre a inigualdade de Schwartz $|\langle u|v\rangle|^2 \leq \langle u|u\rangle\langle v|v\rangle$.

1.5.3.9 Ex: Princípio da incerteza de Heisenberg

Desenvolva a derivação formal do princípio da incerteza de Heisenberg.

1.5.3.10 Ex: Cálculo com comutadores

Derive a regra (1.123) por uma expansão de Taylor do operador

$$\hat{G}(\tau) \equiv e^{\tau\hat{A}}\hat{B}e^{-\tau\hat{A}}.$$

1.5.3.11 Ex: Cálculo com comutadores

Derive a regra $e^{\vec{\alpha}\times\mathbf{r}} = \sum_n \frac{(\vec{\alpha}\times)^n}{n!}\mathbf{r} = \hat{\mathbf{e}}_\alpha(\hat{\mathbf{e}}_\alpha\cdot\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{e}}_\alpha\times\mathbf{r}\sin\alpha - \hat{\mathbf{e}}_\alpha\times(\hat{\mathbf{e}}_\alpha\times\mathbf{r})\cos\alpha$.

1.5.3.12 Ex: Constante do movimento

Mostre no exemplo da conservação da energia utilizando a relação (1.124), que a energia comuta com o hamiltoniano se $\dot{E} = 0$.

1.5.3.13 Ex: Paridade

Demonstre que as autofunções do hamiltoniano $\hat{H} = -(\hbar/2m)(d^2/dx^2) + V(x)$ possuem paridade definida, isto é, a paridade é um *bom número quântico* no caso em que a energia é uma função par da posição, $V(x) = V(-x)$.

1.5.3.14 Ex: Transformação de Fourier

Demonstre que $\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{P}} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \nabla \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$ escreva a equação de Schrödinger na representação de posição.

1.5.4 Evoluções temporais**1.5.4.1 Ex: Átomo de dois níveis acoplados**

Calcule a evolução temporal de um átomo com dois níveis acoplados por um campo de luz usando o hamiltoniano,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\hbar\Omega \\ \frac{1}{2}\hbar\Omega & \hbar\Delta \end{pmatrix},$$

onde $\Delta = \omega - \omega_0$ é a dessintonização entre a frequência da luz e a frequência da transição e Ω a frequência de Rabi. **Ajuda:** Determine a matriz dos autovalores $\hat{E}$ e a transformação unitária U dada por $U^\dagger \hat{H} U = \hat{E}$ e utilize a solução formal da equação de Schrödinger: $|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi_0\rangle = e^{-iU^\dagger \hat{E} U t/\hbar} |\psi_0\rangle = U^\dagger e^{-i\hat{E}t/\hbar} U |\psi_0\rangle$ ¹⁹.

1.5.4.2 Ex: Imagem de Heisenberg

Calcule $\frac{d}{dt} \hat{P}_H$ e $\frac{d}{dt} \hat{R}_H$.

1.5.4.3 Ex: Movimento na imagem de Heisenberg

Considere o hamiltoniano $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 \hat{x}^2$. Usando a relação $[\hat{p}, \hat{x}] = -i\hbar$ calcule na imagem de Heisenberg a equação de movimento para as observáveis $\hat{p}$, $\hat{x}$ e $\hat{p}\hat{x}$.

1.5.4.4 Ex: Teorema de Ehrenfest

Compare as equações do teorema de Ehrenfest com aquelas de Hamilton-Jacobi para uma partícula clássica sujeita a um potencial independente do tempo. Discuta o limite clássico, isto é, quando as equações de Hamilton-Jacobi aproximam-se daquelas de Ehrenfest.

¹⁹O código MATLAB para calcular a evolução temporal (QM_Fundaments_Evolucao.m) se encontra na página web relativo à este curso.

Capítulo 2

Movimento linear / Potenciais separáveis

Nesse capítulo analisaremos os movimentos de translação e de vibração de uma partícula quântica. Daremos uma consideração especial para o potencial retangular e o oscilador harmônico.

2.1 Movimento translacional

Em uma dimensão o hamiltoniano de uma partícula livre é,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} . \quad (2.1)$$

Portanto, a solução geral da equação estacionária de Schrödinger,

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) , \quad (2.2)$$

é

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad \text{com} \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} . \quad (2.3)$$

Note que as funções e^{ikx} não são quadraticamente integráveis, pois $\int_{-\infty}^{\infty} |e^{ikx}|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} dx \rightarrow \infty$. Más do outro lado, elas não representam sistemas físicos reais. Em pratica, precisamos considerar pacotes de ondas ou especificar um volume finito para a partícula. Note também, que o espectro dos autovalores é contínuo.

2.1.1 Bom comportamento

Para garantir a interpretação como densidade de probabilidade exigimos integrabilidade quadrática,

$$\int |\psi|^2 d^3r = 1 . \quad (2.4)$$

Isso significa, que a função de onda não pode ser infinita em um volume finito. Más pode ser infinita num volume infinitamente pequeno. Também, como a equação de Schrödinger contem a segunda derivada pela posição, a função de onda deve ser contínua e ter uma derivada contínua.

2.1.2 Separação das dimensões

Frequentemente, um potencial 3D pode ser escrito da forma,

$$V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z) . \quad (2.5)$$

Isso é o caso, por exemplo, para um poço retangular, com $V_x(x) = V_y(y) = V_z(z) = V_0/3$ dentro do poço e $V(x, y, z) = 0$ fora. Também vale para um potencial harmônico,

$$V(\mathbf{r}) = \frac{m}{2} (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2) . \quad (2.6)$$

Nesses casos, é geralmente útil fazer o seguinte ansatz para a função de onda,

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) . \quad (2.7)$$

Pois inserindo o ansatz na equação de Schrödinger,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right) + V_x(x) + V_y(y) + V_z(z) \right] \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) = E\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) , \quad (2.8)$$

a equação separa em três equações unidimensionais independentes,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\psi_x''(x)}{\psi_x(x)} + V_x(x) = \text{const.} \equiv E_x , \quad (2.9)$$

e assim para y e z . Como $E = E_x + E_y + E_z$ pode ter o mesmo valor para diferentes combinações dos E_x , E_y e E_z , sistemas multidimensionais frequentemente são degenerados.

2.2 Potencial retangular

2.2.1 Potencial de caixa

Vamos agora colocar a partícula dentro de um poço de potencial retangular, tal que o hamiltoniano seja,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \quad \text{com} \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para } x \in [0, L] \\ \infty & \text{para } x \notin [0, L] \end{cases} . \quad (2.10)$$

Como as barreiras de potencial são altas, as paredes são duras, isto é, a partícula, mesmo sendo uma partícula quântica, não pode penetrar. A função de onda e os valores possíveis de energia são

$$\boxed{\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad \text{e} \quad E_n = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2}} . \quad (2.11)$$

O Ex. 2.5.2.1 pede para demonstrar o resultado (2.11) ilustrado na Fig. 2.1 ¹.

Obviamente o espectro dos autovalores agora é discreto. Eles podem ser enumerados por um número inteiro n chamado de *número quântico*. Note que os níveis de energia não são equidistantes.

Exemplo 8 (Energia de localização): Existe uma energia *mínima* $E_1 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}$ que se chama *energia do ponto zero* ou *energia de localização*. Essa energia pode ser entendido como consequência do *princípio de incerteza* de Heisenberg. Podemos fazer a seguinte estimativa grossa da energia do ponto zero. A partícula é localizada com incerteza inferior à $\Delta x < L$. Portanto, $\Delta p > \hbar/\Delta x > \hbar/L$. A energia cinética média é

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{\langle p \rangle^2 + \Delta p^2}{2m} = \frac{\Delta p^2}{2m} > \frac{\hbar^2}{2mL^2} .$$

O fato que o valor numérico é diferente do valor calculado pela formula (2.11) vem da geometria particular do potencial de caixa.

¹O código MATLAB para calcular a evolução temporal se encontra na página web relativo à este curso.

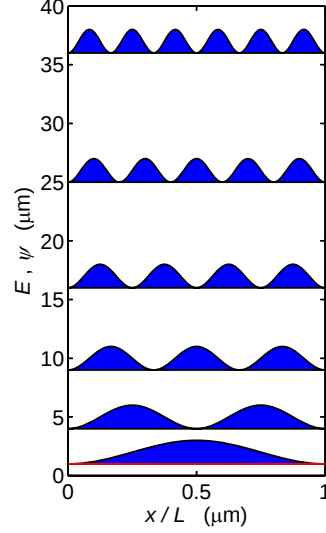


Figura 2.1: (Código: QA_Movimento_SquareWell.m) Funções de onda e energias no poço retangular.

2.2.2 Potencial de caixa multidimensional

Num poço multidimensional pode ter degenerescência, se o poço é simétrico. No caso de um poço 2D quadrático $L_x = L_y$, as autoenergias são duplamente degeneradas, pois $E_{n_x, n_y} = E_{n_y, n_x}$. No caso de um poço 3D cúbico $L_x = L_y = L_z$, as autoenergias são 6 vezes degeneradas, pois $E_{n_x, n_y, n_z} = E_{n_y, n_z, n_x} = E_{n_z, n_x, n_y} = E_{n_z, n_y, n_x} = E_{n_y, n_x, n_z} = E_{n_x, n_z, n_y}$. Os estados e energias do poço 2D são calculados no Exc. 2.5.2.2.

2.2.3 Potenciais com várias seções de profundidades constantes

Para achar a função de onda global em potenciais com várias seções de profundidades constantes, resolvemos equações de Schrödinger separadamente para cada seção,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_a \right) \psi_a(x) = E \psi_a(x) . \quad (2.12)$$

A solução geral para uma seção a com a energia potencial V_a é,

$$\boxed{\psi_a(x) = A_a e^{ik_a x} + B_a e^{-ik_a x}} , \quad (2.13)$$

onde $k_a = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_a)}$. Se $E > V_a$, a onda está propagante. k_a é o vetor de onda da onda de Broglie. Se $E < V_a$, a onda está evanescente. Isto é, a onda decai dentro de um comprimento $\kappa_a = -ik_a$.

Se a partícula é confinada, isto é, se $E < V(x \rightarrow \pm\infty)$, os possíveis níveis de energia são quantizados e o espectro é discreto.

Para cada transição entre dois seções $a = 1$ e $a = 2$ exigimos as condições de contorno,

$$\psi_1(x) = \psi_2(x) \quad \text{e} \quad \psi'_1(x) = \psi'_2(x) . \quad (2.14)$$

Junto com a normalização, $1 = \int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx$, essas condições são suficiente para determinar a função de onda sem ambiguidade.

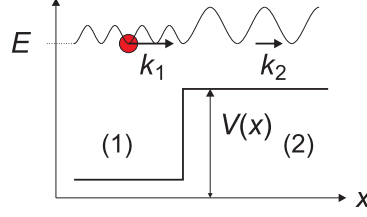


Figura 2.2: Esquema de um potencial com várias seções de profundidades constantes.

2.2.4 Poço de potencial

Considere uma partícula com energia E e um poço de energia potencial de profundidade finita tal que $V(x) = V_0 < 0$ para $-L/2 < x < L/2$ e $V(x) = 0$ senão, como ilustrado no lado esquerda da Fig. 2.3. A partícula seja confinada, $E < 0$.

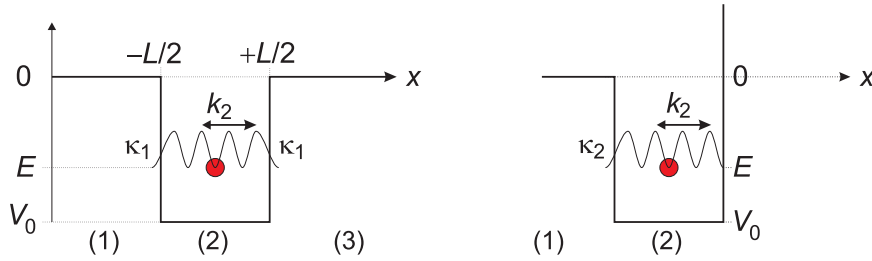


Figura 2.3: Esquema de um poço de potencial bilateral (esquerda) e unilateral (direito).

Os vetores de onda são

$$k_1 = k_3 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE} = i \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m|E|} = i\kappa_1 \quad \text{e} \quad k_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E - V_0)} . \quad (2.15)$$

com $\kappa_1 \in \mathbb{R}^+$. As condições de contorno dão,

$$\begin{aligned} A_1 e^{-ik_1 L/2} + B_1 e^{ik_1 L/2} &= A_2 e^{-ik_2 L/2} + B_2 e^{ik_2 L/2} \\ -ik_1 A_1 e^{-ik_1 L/2} + ik_1 B_1 e^{ik_1 L/2} &= -ik_2 A_2 e^{-ik_2 L/2} + ik_2 B_2 e^{ik_2 L/2} \\ A_2 e^{ik_2 L/2} + B_2 e^{-ik_2 L/2} &= A_3 e^{ik_1 L/2} + B_3 e^{-ik_1 L/2} \\ ik_2 A_2 e^{ik_2 L/2} - ik_2 B_2 e^{-ik_2 L/2} &= ik_1 A_3 e^{ik_1 L/2} - ik_1 B_3 e^{-ik_1 L/2} . \end{aligned} \quad (2.16)$$

Para partículas confinadas, $E < 0$, o problema é totalmente simétrico. Além disso, a função de onda deve desaparecer para $x \rightarrow \pm\infty$. Por isso, podemos simplificar,

$$A_1 = 0 = B_3 \quad \text{e} \quad A_3 = B_1 . \quad (2.17)$$

As duas primeiras equações (2.16) agora dão,

$$B_1 e^{ik_1 L/2} = A_2 e^{-ik_2 L/2} + B_2 e^{ik_2 L/2} = \frac{k_2}{k_1} \left(-A_2 e^{-ik_2 L/2} + B_2 e^{ik_2 L/2} \right) . \quad (2.18)$$

Consideramos agora o quociente B_2/A_2 . Usando a parte direita da equação (2.18),

$$\frac{B_2}{A_2} = \frac{e^{-ik_2 L/2} (k_2 + k_1)}{e^{ik_2 L/2} (k_2 - k_1)} = \frac{e^{-ik_2 L} (k_2 + i\kappa_1)^2}{k_2^2 + \kappa_1^2} . \quad (2.19)$$

Como as amplitudes são reais, a parte imaginária do quociente (2.19) deve desaparecer, o que é o caso quando,

$$\begin{aligned} 0 &= \text{Im } e^{-ik_2L} (k_2 + i\kappa_1)^2 = 2\kappa_1 k_2 \cos k_2L + (\kappa_1^2 - k_2^2) \sin k_2L \\ \implies \tan k_2L &= \frac{2\kappa_1 k_2}{-\kappa_1^2 + k_2^2} . \end{aligned} \quad (2.20)$$

Para construir graficamente os valores dos momentos k_2 associados aos níveis de energia permitidos à partícula introduzimos uma constante $\beta \equiv \hbar/(L\sqrt{2m|V_0|})$. Assim,

$$\tan k_2L = \tan \frac{1}{\beta} \sqrt{1 - |E/V_0|} = \frac{2\sqrt{|E/V_0|}\sqrt{1 - |E/V_0|}}{1 - 2|E/V_0|} = \frac{2\kappa_1 k_2}{-\kappa_1^2 + k_2^2} . \quad (2.21)$$

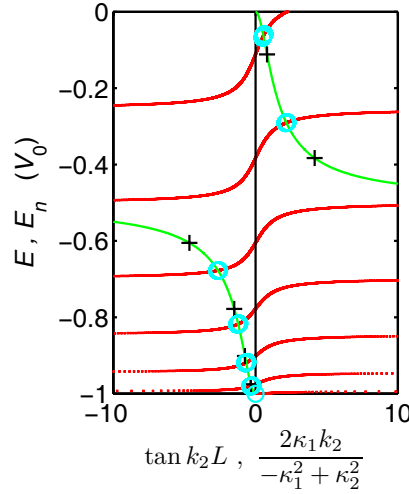


Figura 2.4: (Código: QA_Movimento_SquareFinite.m) Solução gráfica para um poço de potencial bilateral finito. As curvas pontilhadas vermelhas representam as tangentes (lado esquerda da equação (2.21)), as curvas sólidas verdes as hipérbolas (lado direita da equação), os círculos em ciano são os auto-energias. Quando $0 < E - V_0 \ll E$, elas convergem para as auto-energias do poço infinitamente profundo (cruzes pretas e linha vertical preta).

No fundo de potenciais profundos, isto é, $0 < E - V_0 \ll E$, ou equivalente, $E \simeq V_0$, temos $k_2 \ll \kappa_1$ e portanto, $\tan k_2L \rightarrow 0 \implies k_2L = n\pi$. As energias são então,

$$E - V_0 = \frac{\hbar^2}{k_2^2} 2m = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2 . \quad (2.22)$$

Aplicaremos as noções obtidas nesta seção para o Exc. 2.5.2.3.

2.3 Barreira de potencial

O momento linear de uma partícula descrita por $\psi(x, t) = Ae^{ikx}$ e

$$\langle \psi | \hat{p} | \psi \rangle = \langle \psi | \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} | \psi \rangle = \hbar k . \quad (2.23)$$

Portanto, essa partícula se propaga em direção $+\infty$. Ao contrario, a partícula Be^{-ikx} se propaga em direção $-\infty$. Assim, as duas soluções (2.13) da equação de Schrödinger (2.12) correspondem

a ondas de partículas propagantes. Daqui para frente usaremos a letra A (B) para denotar amplitudes de ondas propagando direção ∞ ($-\infty$).

Em lugares em que o potencial muda de maneira abrupta, a partícula pode ser parcialmente refletida.

2.3.1 Matriz $\mathcal{T}$ de espalhamento

Como já mostramos na seção anterior, podemos escrever a transformação das amplitudes por um degrau de potencial no lugar L como

$$\begin{aligned} A_2 e^{ik_2 L} + B_2 e^{-ik_2 L} &= A_1 e^{ik_1 L} + B_1 e^{-ik_1 L} \\ ik_2 A_2 e^{ik_2 L} - ik_2 B_2 e^{-ik_2 L} &= ik_1 A_1 e^{ik_1 L} - ik_1 B_1 e^{-ik_1 L} . \end{aligned} \quad (2.24)$$

Podemos resumir essas duas equações num formalismo matricial,

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \mathcal{T} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} , \quad (2.25)$$

com a *matriz $\mathcal{T}$ de espalhamento* para uma partícula com a energia E (ver Fig. 2.2),

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right) e^{i(k_1-k_2)L} & \left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right) e^{i(-k_1-k_2)L} \\ \left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right) e^{i(k_1+k_2)L} & \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right) e^{i(-k_1+k_2)L} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} e^{-ik_2 L} & 0 \\ 0 & e^{ik_2 L} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 + \frac{k_1}{k_2} & 1 - \frac{k_1}{k_2} \\ 1 - \frac{k_1}{k_2} & 1 + \frac{k_1}{k_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ik_1 L} & 0 \\ 0 & e^{-ik_1 L} \end{pmatrix} . \end{aligned} \quad (2.26)$$

Se existem mais zonas com profundidades diferentes, podemos concatenar as matrizes de espalhamento. Denotando por $\mathcal{T}_{m \rightarrow n}$ a matriz de espalhamento descrevendo uma transição de um potencial da profundidade V_m para um potencial V_n na posição $L_{m,n}$,

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}_{2 \rightarrow 3} \mathcal{T}_{1 \rightarrow 2} . \quad (2.27)$$

2.3.2 Matriz $\mathcal{S}$ de espalhamento

Uma outra definição comum é a *matriz $\mathcal{S}$ de espalhamento*.

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_1 \end{pmatrix} = \mathcal{S} \begin{pmatrix} B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} . \quad (2.28)$$

Para ver como as matrizes de espalhamento são interligadas começamos com

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} = \mathcal{T} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{T}_{11} A_1 + \mathcal{T}_{12} B_1 \\ \mathcal{T}_{21} A_1 + \mathcal{T}_{22} B_1 \end{pmatrix} , \quad (2.29)$$

Multiplicando a primeira linha com $\mathcal{T}_{22}$ e a segunda com $-\mathcal{T}_{12}$ e adicionando elas,

$$\mathcal{T}_{22} A_2 - \mathcal{T}_{12} B_2 = (\mathcal{T}_{11} \mathcal{T}_{22} - \mathcal{T}_{12} \mathcal{T}_{21}) A_1 . \quad (2.30)$$

Essa equação resolvida por A_2 junto com a segunda equação (2.29) resolvida por B_1 dão,

$$\begin{pmatrix} A_2 \\ B_1 \end{pmatrix} = \mathcal{S} \begin{pmatrix} B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{T}_{12}/\mathcal{T}_{22} & \mathcal{T}_{11} - \mathcal{T}_{12}\mathcal{T}_{21}/\mathcal{T}_{22} \\ 1/\mathcal{T}_{22} & -\mathcal{T}_{21}/\mathcal{T}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_2 \\ A_1 \end{pmatrix} . \quad (2.31)$$

A $\mathcal{S}$ descreve de maneira mais adequada a causalidade do espalhamento: A amplitude A_2 na região (2) resulta da superposição de uma onda B_2 sendo refletida pela barreira e de uma onda A_1 sendo transmitida pela barreira. A amplitude B_1 na região (1) resulta da superposição de uma onda A_1 sendo refletida pela barreira e de uma onda B_2 sendo transmitida pela barreira. Por isso, a matriz $\mathcal{S}$ é mais apropriada para descrição da reflexão quântica, como discutiremos na seção seguinte. No entanto, ela tem a desvantagem de não poder ser concatenada do mesmo jeito como a matriz $\mathcal{T}$.

Diferentemente da matriz $\mathcal{T}$ a matriz $\mathcal{S}$ é *unitária*, pois

$$\det \mathcal{S} = \mathcal{S}_{11}\mathcal{S}_{22} - \mathcal{S}_{12}\mathcal{S}_{21} = -\frac{\mathcal{T}_{11}}{\mathcal{T}_{22}} = -e^{2ik_1L}. \quad (2.32)$$

Também é possível mostrar,

$$\mathcal{S}^\dagger \mathcal{S} = \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11}^* & \mathcal{S}_{21}^* \\ \mathcal{S}_{12}^* & \mathcal{S}_{22}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{S}_{11} & \mathcal{S}_{12} \\ \mathcal{S}_{21} & \mathcal{S}_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.33)$$

O Exc. 2.5.3.1 pede para calcular a transmissão e reflexão de uma partícula por uma barreira de potencial.

2.3.3 Reflexão quântica num degrau de potencial

A *reflexão quântica* é uma propriedade não clássica do movimento de uma partícula. Um exemplo é a *reflexão* de uma partícula quântica por um potencial *atrativo*. Para estudar este efeito, consideramos uma onda plana e^{ik_1x} na região (1) propagante ($E_1 > V_1$) ao encontro de um degrau subindo ou descendo na posição $x = 0$ para outra região (2). Usamos o formalismo da matriz $\mathcal{S}$ introduzido na seção anterior,

$$\mathcal{S} = \frac{1}{k_1 + k_2} \begin{pmatrix} k_2 - k_1 & 2k_1 \\ 2k_2 & k_1 - k_2 \end{pmatrix}, \quad (2.34)$$

achamos que uma parte da onda é refletida na região (1), outra é transmitida na região (2),

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_1 \end{pmatrix} &= \mathcal{S} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{T}_{11} - \mathcal{T}_{12}\mathcal{T}_{21}/\mathcal{T}_{22} \\ -\mathcal{T}_{21}/\mathcal{T}_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{(1+k_1/k_2)^2 - (1-k_1/k_2)^2}{2(1+k_1/k_2)} \\ -\frac{1-k_1/k_2}{1+k_1/k_2} \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{k_1 + k_2} \begin{pmatrix} 2k_1 \\ k_1 - k_2 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Utilizamos $B_2 = 0$, pois não entra onda pelo lado da região (2), e $A_1 = 1$, porque simplifica as formulas é não atrapalha a generalidade dos resultados. Os resultados interessantes são:

- Mesmo com $E_2 < V_2$, a partícula entra na região classicamente proibida: $\psi_2(x) \propto e^{-\kappa_2 x}$ com $\kappa_2 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V_2 - E_2)}$, ou seja a transmissão é não-nula, $|A_2| > 0$.
- Mesmo com $E_2 > V_2$, a partícula tem uma probabilidade de ser refletida no degrau, $|B_1| > 0$.

Exemplo 9 (Contraste de uma onda parcialmente refletida): Definindo $K_\pm \equiv \frac{1}{2} (\max |\psi_1|^2 \pm \min |\psi_1|^2)$, o *contraste* da função de onda na região (1) é dado por K_-/K_+ . Escrevendo a função como $\psi_1 = e^{ik_1x} + B_1 e^{-ik_1x}$ é fácil mostrar

$$|B_1| = \frac{\sqrt{K_+ + K_-} - \sqrt{K_+ - K_-}}{\sqrt{K_+ + K_-} + \sqrt{K_+ - K_-}} \simeq \frac{K_-}{2K_+}. \quad (2.36)$$

Essa formula pode ser entendida como análogo da *formula de Fresnel* para ondas de matéria ².

No Exc. 2.5.3.2 calcularemos o comportamento da onda de Broglie passando por um degrau de potencial e penetrando numa região classicamente proibida. No Exc. 2.5.3.3 estudamos um modelo descrevendo a colisão entre partículas atrativas ou repulsivas por uma reflexão parcial num degrau de potencial.

2.3.4 Continuidade do fluxo de probabilidade

A equação de continuidade (1.16) requer que o *fluxo de probabilidade* seja preservado em situações estacionárias,

$$0 = \frac{dj}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^* \left(\frac{d}{dx} \psi \right) - \left(\frac{d}{dx} \psi^* \right) \psi \right]. \quad (2.37)$$

Aplicando isso para um degrau de potencial com as regiões $n = 1, 2$, achamos,

$$\begin{aligned} j_n &= \frac{\hbar}{2mi} \left[\psi^* \frac{d}{dx} \psi - \psi \frac{d}{dx} \psi^* \right] \\ &= \frac{\hbar}{2mi} \left[(A_n^* e^{-ik_n x} + B_n^* e^{ik_n x}) (ik_n A_n e^{ik_n x} - ik_n B_n e^{-ik_n x}) \right. \\ &\quad \left. - (A_n e^{ik_n x} + B_n e^{-ik_n x}) (-ik_n A_n^* e^{-ik_n x} + ik_n B_n^* e^{ik_n x}) \right] \\ &= \frac{\hbar k_n}{m} (|A_n|^2 - |B_n|^2). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Portanto, $j_1 = j_2$ implica $k_1 |A_1|^2 - k_1 |B_1|^2 = k_2 |A_2|^2 - k_2 |B_2|^2$. Assumindo que a partícula vem do lado 1 e $B_2 = 0$, temos,

$$1 = |B_1|^2 + \frac{k_2}{k_1} |A_2|^2 = R + T, \quad (2.39)$$

definindo a *transmissão* T e a *reflexão* R como,

$$T \equiv \frac{k_2}{k_1} |S_{12}|^2 = \frac{k_2}{k_1} |A_2|^2 \quad e \quad R \equiv |S_{22}|^2 = |B_1|^2. \quad (2.40)$$

2.3.5 Tunelamento e reflexão quântica num poço de potencial

Partículas lançadas com a energia cinética E podem atravessar barreiras de potenciais $V_0 > E$ ou ser refletidas por barreiras com $V_0 < E$. Isso pode ser verificado considerando uma partícula propagante de $x = -\infty$ até $x = +\infty$ através de um poço de potencial $x \in [0, a]$. Determinamos a concatenação $\mathcal{T} = \mathcal{T}_{2 \rightarrow 3} \mathcal{T}_{1 \rightarrow 2}$. Depois achamos a matriz $\mathcal{S}$ que corresponde à matriz $\mathcal{T}$ e resolvemos o problema do mesmo jeito como na seção anterior. Por exemplo, podemos calcular as probabilidades de transmissão e de reflexão (vide Fig. 2.5).

2.4 Oscilador harmônico

Muitos sistemas oscilam. Exemplos comuns são vibrações de átomos ligados em uma molécula, de átomos numa rede cristalina, de partículas armadilhadas em campos elétricos ou magnéticos aplicados, ou a luz em um modo eletromagnético. A maioria dos movimentos periódicos são aproximadamente harmônicos para vibrações de pequena amplitude e podem ser tratados de uma maneira que vamos detalhar agora.

²Nesse sentido a reflexão de luz numa interface óptica (com as perdas típicas de 4% para vidro) pode ser interpretada como reflexão quântica de luz.

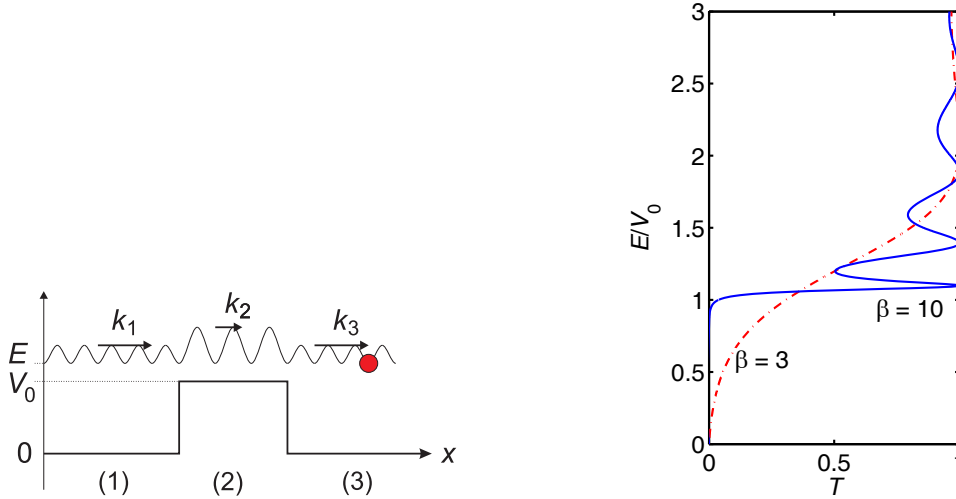


Figura 2.5: (Código: QA_Movimento.Reflection.m) Esquerda: Efeito túnel e reflexão quântica e numa barreira de potencial. Direita: Coeficientes de transmissão e reflexão (horizontal) através da barreira de potencial ilustrada em função da energia normalizada à altura da barreira E/V_0 . A curva tracejada vermelha corresponde a uma barreira baixa, $\beta \equiv \frac{1}{\hbar}L\sqrt{2mV_0} = 3$, a curva sólida azul corresponde a uma barreira profunda $\beta = 10$.

Começamos com o *oscilador harmônico* (OH) unidimensional,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) - E \right] \psi(x) = 0 \quad \text{onde} \quad V(x) = \frac{m}{2} \omega^2 x^2. \quad (2.41)$$

2.4.1 Fatorização do hamiltoniano

Respeitando o fato que os operadores $\hat{p}$ e $\hat{x}$ não comutam, $\frac{i}{\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] = 1$, podemos reescrever o hamiltoniano do oscilador harmônico da maneira seguinte,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m}{2} \omega^2 \hat{x}^2 \\ &= \hbar\omega \left[\left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right) \left(\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right) + \frac{1}{2} \right] = \hbar\omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right), \end{aligned} \quad (2.42)$$

com a abreviação $\hat{a} \equiv \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p}$ e sua transposição hermitiana $\hat{a}^\dagger$. Agora vamos tentar descobrir as propriedades dos operadores $\hat{a}^\dagger$ e $\hat{a}$. Primeiro o comutador é

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = \left[\sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} + i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p}, \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} \hat{x} - i\sqrt{\frac{1}{2m\hbar\omega}} \hat{p} \right] = \frac{i}{2\hbar} [\hat{x} + \hat{p}, \hat{x} - \hat{p}] = \frac{i}{\hbar} [\hat{p}, \hat{x}] = 1. \quad (2.43)$$

Sabendo $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ e claro que $\hat{a}^\dagger \hat{a}$ é uma observável com o autovalor $n \equiv \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2}$,

$$\hat{a}^\dagger \hat{a} |\psi\rangle = \left(\frac{E}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) |\psi\rangle \equiv n |\psi\rangle \implies |\psi\rangle = |n\rangle. \quad (2.44)$$

Agora, mostramos que os estados $\hat{a}|\psi\rangle$ são autoestados do operador definido como $\hat{n} \equiv \hat{a}^\dagger \hat{a}$, pois,

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a} |\psi\rangle &= (\hat{a} \hat{a}^\dagger - [\hat{a}, \hat{a}^\dagger]) \hat{a} |\psi\rangle = (\hat{a} \hat{a}^\dagger \hat{a} - \hat{a}) |\psi\rangle = \hat{a} (\hat{a}^\dagger \hat{a} - 1) |\psi\rangle = (n-1) \hat{a} |\psi\rangle \\ &\Rightarrow \hat{a} |\psi\rangle \propto |n-1\rangle \\ &\Rightarrow n = \langle n | \hat{a}^\dagger \hat{a} | n \rangle = C^2 \langle n-1 | n-1 \rangle \\ &\Rightarrow C = \sqrt{n} .\end{aligned}\quad (2.45)$$

Notamos que o número quântico do novo autoestado $|n-1\rangle$ é diminuído de uma unidade. Similarmente mostramos para o estado $\hat{a}^\dagger |\psi\rangle$,

$$\begin{aligned}\hat{a}^\dagger \hat{a} \hat{a}^\dagger |\psi\rangle &= \hat{a}^\dagger ([\hat{a}, \hat{a}^\dagger] + \hat{a}^\dagger \hat{a}) |\psi\rangle = \hat{a}^\dagger (1 + \hat{a}^\dagger \hat{a}) |\psi\rangle = (n+1) \hat{a}^\dagger |\psi\rangle \\ &\Rightarrow \hat{a}^\dagger |\psi\rangle \propto |n+1\rangle \\ &\Rightarrow n+1 = \langle n+1 | \hat{a}^\dagger \hat{a} + [\hat{a}, \hat{a}^\dagger] | n+1 \rangle = C^2 \langle n+1 | n+1 \rangle \\ &\Rightarrow C = \sqrt{n+1} .\end{aligned}\quad (2.46)$$

Portanto, este novo estado também é um autovetor $|n+1\rangle$, mas com um número quântico aumentado de uma unidade. $\hat{a}^\dagger$ e $\hat{a}$ são operadores de criação e de aniquilação de um corpúsculo de energia

$$\boxed{\hat{a}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad \text{e} \quad \hat{a} |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle} . \quad (2.47)$$

A representação matricial dos operadores de campo é

$$\hat{a}^\dagger = \sum_n \sqrt{n+1} |n+1\rangle \langle n| \quad \text{e} \quad \hat{a} = \sum_n \sqrt{n} |n-1\rangle \langle n| . \quad (2.48)$$

Agora fica claro, que $\hat{n}$ pode ser entendido como operador de número ³ O espectro de energia do oscilador harmônico é equidistante,

$$\boxed{E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)} . \quad (2.49)$$

O estado com n quanta pode ser criado a partir do vácuo,

$$|n\rangle = \frac{\hat{a}^\dagger}{\sqrt{n}} |n-1\rangle = \frac{\hat{a}^{\dagger n}}{\sqrt{n!}} |0\rangle . \quad (2.50)$$

O estado $|n\rangle$ se chama *estado de número* ou *estado de Fock*.

2.4.1.1 Incerteza em estados de Fock

Consideramos um OH de massa m e frequência angular ω preparado no estado estacionário $|n\rangle$ que consiste num autoestado do hamiltoniano $\hat{H}$ com autovalor $(n + \frac{1}{2})\hbar\omega$. Definindo o comprimento característico do OH $a_{ho} = \sqrt{\hbar/m\omega}$, os operadores de aniquilação e criação podem ser escritos,

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{x}}{a_{ho}} + i \frac{a_{ho}}{\hbar} \hat{p} \right) \quad \text{e} \quad \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\hat{x}}{a_{ho}} - i \frac{a_{ho}}{\hbar} \hat{p} \right) . \quad (2.51)$$

Portanto, os operadores posição e momento são,

$$\sqrt{2} \frac{1}{a_{ho}} \hat{x} = \hat{a} + \hat{a}^\dagger \quad \text{e} \quad \sqrt{2} i \frac{a_{ho}}{\hbar} \hat{p} = \hat{a} - \hat{a}^\dagger . \quad (2.52)$$

³Também, podemos definir operadores de fase por $\widehat{\exp}(\mp i\phi) = \sum_n |n \mp 1\rangle \langle n|$.

Os desvios quadráticos médios da posição $\hat{x}$ e do momento $\hat{p}$ são

$$\Delta x^2 = \langle n | \hat{x}^2 | n \rangle = \frac{a_{ho}^2}{2} \langle n | \hat{a}\hat{a} + \hat{a}\hat{a}^\dagger + \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle = \frac{a_{ho}^2}{2} \langle n | 2\hat{n} + 1 | n \rangle = \frac{a_{ho}^2}{2} (2n + 1) \quad (2.53)$$

$$\Delta p^2 = \langle n | \hat{p}^2 | n \rangle = \frac{-\hbar^2}{2a_{ho}^2} \langle n | \hat{a}\hat{a} - \hat{a}\hat{a}^\dagger - \hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger | n \rangle = \frac{-\hbar^2}{2a_{ho}^2} \langle n | -2\hat{n} - 1 | n \rangle = \frac{\hbar^2}{2a_{ho}^2} (2n + 1) . \quad (2.54)$$

A partir dos resultados do item anterior obtemos a relação de incerteza $\Delta x \Delta p$ para o OH no estado $|n\rangle$,

$$\Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{2} (2n + 1) . \quad (2.55)$$

Exemplo 10 (Energia de localização): A energia mínima acima de zero do estado fundamental do oscilador harmônico, $E_0 = \hbar\omega/2$, é uma consequência direta do princípio de Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq \hbar$, pois em analogia com o Exemplo 8 calculamos,

$$\frac{\langle p^2 \rangle}{2m} = \frac{\Delta p^2}{2m} > \frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2} > \frac{\hbar^2}{2ma_{ho}^2} = \frac{\hbar\omega}{2} .$$

No caso de um campo eletromagnético essa energia se chama *flutuação do vácuo*.

2.4.2 Oscilador harmônico na representação espacial

Para simplificar a equação de Schrödinger na representação espacial,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2 \right] \psi(x) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \psi(x) , \quad (2.56)$$

usamos a escala $\tilde{x} \equiv x/a_{ho}$, onde $a_{ho} = \sqrt{\hbar/m\omega}$ é a extensão espacial do estado fundamental. Assim,

$$\begin{aligned} \frac{2}{\hbar\omega} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d(a_{ho}\tilde{x})^2} + \frac{m}{2} \omega^2 (a_{ho}\tilde{x})^2 \right] \tilde{\psi}(\tilde{x}) &= \frac{2}{\hbar\omega} \left[-\frac{\hbar\omega}{2} \frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \frac{\hbar\omega}{2} \tilde{x}^2 \right] \tilde{\psi}(\tilde{x}) \\ &= \left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \tilde{x}^2 \right] \tilde{\psi}(\tilde{x}) = (2n + 1) \tilde{\psi}(\tilde{x}) . \end{aligned}$$

Agora, começamos buscando soluções assintóticas. Para $\tilde{x} \rightarrow \pm\infty$, isto é, quando a partícula entra na região classicamente proibida, podemos negligenciar a energia total da partícula,

$$\left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \tilde{x}^2 \right] \tilde{\psi}_\infty(\tilde{x}) \simeq 0 . \quad (2.57)$$

A solução dessa equação é $\tilde{\psi}_\infty(\tilde{x}) = Ce^{-\tilde{x}^2/2}$, pois

$$\left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \tilde{x}^2 \right] e^{-\tilde{x}^2/2} = -\frac{d}{d\tilde{x}} (-\tilde{x}) e^{-\tilde{x}^2/2} + \tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} = -\tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} + e^{-\tilde{x}^2/2} + \tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} = e^{-\tilde{x}^2/2} \simeq 0 . \quad (2.58)$$

Isso motiva o ansatz $\tilde{\psi}(\tilde{x}) = e^{-\tilde{x}^2/2} H(\tilde{x})$ para a equação diferencial completa (2.56),

$$\begin{aligned} \left[-\frac{d^2}{d\tilde{x}^2} + \tilde{x}^2 \right] e^{-\tilde{x}^2/2} H(\tilde{x}) &= -e^{-\tilde{x}^2/2} \frac{d^2 H(\tilde{x})}{d\tilde{x}^2} - 2 \frac{de^{-\tilde{x}^2/2}}{d\tilde{x}} \frac{dH(\tilde{x})}{d\tilde{x}} - \frac{d^2 e^{-\tilde{x}^2/2}}{d\tilde{x}^2} H(\tilde{x}) + \tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} H(\tilde{x}) \\ &= -e^{-\tilde{x}^2/2} \frac{d^2 H(\tilde{x})}{d\tilde{x}^2} - 2(-x) e^{-\tilde{x}^2/2} \frac{dH(\tilde{x})}{d\tilde{x}} + \left[-\tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} + e^{-\tilde{x}^2/2} \right] H(\tilde{x}) + \tilde{x}^2 e^{-\tilde{x}^2/2} H(\tilde{x}) \\ &\equiv (2n + 1) e^{-\tilde{x}^2/2} H(\tilde{x}) . \end{aligned} \quad (2.59)$$

Assim, as funções $H(\tilde{x})$ devem satisfazer a equação diferencial,

$$H''(\tilde{x}) = 2\tilde{x}H'(\tilde{x}) - 2nH(\tilde{x}) . \quad (2.60)$$

Podemos verificar que os polinômios de Hermite definidos por,

$$H_n(\tilde{x}) = (-1)^n e^{\tilde{x}^2} \frac{d^n}{d\tilde{x}^n} e^{-\tilde{x}^2} , \quad (2.61)$$

levam a equação diferencial para a formula de recursão,

$$H_{n+1}(\tilde{x}) = 2\tilde{x}H_n(\tilde{x}) - 2nH_{n-1}(\tilde{x}) , \quad (2.62)$$

que nós permite de facilmente calcular os polinômios,

$$H_0(\tilde{x}) = 1 \quad , \quad H_1(\tilde{x}) = 2\tilde{x} \quad , \quad H_2(\tilde{x}) = 4\tilde{x}^2 - 2 \quad , \quad \dots \quad (2.63)$$

Resumindo, a autofunção de um oscilador harmônico no estado de excitação n é,

$$\langle x|n\rangle = \psi_n(x) = C e^{-x^2/2a_{ho}^2} H_n(x/a_{ho}) , \quad (2.64)$$

onde a constante C é determinada pela condição de normalização, $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{m,n}$. As funções de Hermite, H_n , são encontradas em tabelas matemáticas. Aqui só mostraremos a representação gráfica de $|\psi|^2$ na Fig. 2.6. O Exc. 2.5.4.1 pede para avaliar o OH numa região classicamente proibida e no Exc. 2.5.4.2 calcularemos o espectro de um OH semi-harmônico.

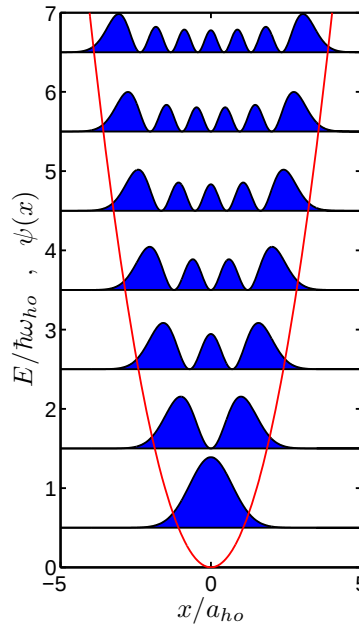


Figura 2.6: (Código: QA_Movimento_Harmonic.m) Funções de onda e energias no poço retangular.

2.4.3 Propriedades do oscilador harmônico

Anotamos que tem regiões em que $\psi(\tilde{x}) \neq 0$ apesar de $V(x) > E$. Isto é um efeito puramente quântico. Classicamente, não pode encontrar uma partícula quando a energia dela é embaixo do potencial.

Anotamos também que para números quânticos altos, $n \rightarrow \infty$, esperamos reproduzir as previsões clássicas, isto é,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} |\psi(x)|^2 = P_E(x) , \quad (2.65)$$

onde P_E é a densidade de probabilidade de encontrar a partícula oscilante no lugar x . A probabilidade de encontrar a partícula num intervalo dx perto do lugar x é facilmente calculada,

$$E = \frac{m}{2}v^2 + \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \quad \Rightarrow \quad P_E(x)dx = \frac{t(x+dx) - t(x)}{T} = \frac{dx}{vT} = \frac{dx}{T} \frac{1}{\sqrt{2E/m - \omega^2 x^2}} . \quad (2.66)$$

Vemos que por altos valores da energia a função de onda se aproxima da expectativa clássica.

Já dizemos que só tem soluções para certas energias $E_n = \hbar\omega(2n+1)$. Consequentemente, os níveis de energia são equidistantes, $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega$, como se tivesse uma caixa onde você bota

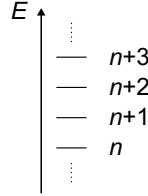


Figura 2.7: Escada de níveis.

dentro uma partícula com a energia $\hbar\omega$, é mais uma, etc. até ter n porções de energia. Esses partículas são chamados *fônon* no caso de vibrações de partículas massivas, e *fóton* no caso de um campo de radiação.

O fato que a distribuição da energia é a mesma que essa proposta por Planck pela radiação do corpo negro sugere o uso do oscilador harmônico para descrever a segunda quantização.

2.4.4 Oscilador harmônico multidimensional

O potencial harmônico 3D é dado por

$$V_{ho}(\mathbf{r}) = \frac{m}{2}\omega_x^2 x^2 + \frac{m}{2}\omega_y^2 y^2 + \frac{m}{2}\omega_z^2 z^2 . \quad (2.67)$$

Fazendo o ansatz

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) , \quad (2.68)$$

podemos separar as direções espaciais e obtemos uma equação um-dimensional para cada coordenada, tal que as coordenadas podem ser consideradas separadamente. As energias são,

$$E_k = \hbar\omega_k(n + \frac{1}{2}) , \quad (2.69)$$

onde $k = x, y, z$.

2.4.5 Estados coerentes

2.4.5.1 Formula de Glauber

Uma formula bem útil, que utilizaremos depois é a *formula de Glauber* (ou de *Baker-Hausdorff*),

$$\boxed{e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}+[\hat{A},\hat{B}]/2}}, \quad (2.70)$$

válida quando operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ comutam com o comutador deles, isto é $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$.

Exemplo 11 (A formula de Baker-Hausdorff): Para provar a formula de Baker-Hausdorff, consideramos o operador,

$$\hat{G}(\tau) \equiv e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}}.$$

A derivada é

$$\begin{aligned} \hat{G}'(\tau) &= (\hat{A} + \hat{B})e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}} - e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}\hat{B}e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}} - e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}e^{-\tau\hat{B}}\hat{A}e^{-\tau\hat{A}} \\ &= e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})} \left[\hat{A}e^{-\tau\hat{B}} - e^{-\tau\hat{B}}\hat{A} \right] e^{-\tau\hat{A}} = e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})} \left[\hat{A} - e^{-\tau\hat{B}}\hat{A}e^{\tau\hat{B}} \right] e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}} \\ &= e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})} \left[\hat{A} - \left(\hat{A} + [-\tau\hat{B}, \hat{A}] + \frac{1}{2!}[-\tau\hat{B}, [-\tau\hat{B}, \hat{A}]] + \dots \right) \right] e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}}, \end{aligned}$$

utilizando a formula (1.123). Se agora $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0 = [\hat{B}, [\hat{A}, \hat{B}]]$,

$$\hat{G}'(\tau) = e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}\tau[\hat{B}, \hat{A}]e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}} = -\tau[\hat{A}, \hat{B}]e^{\tau(\hat{A}+\hat{B})}e^{-\tau\hat{B}}e^{-\tau\hat{A}} = -\tau[\hat{A}, \hat{B}]\hat{G}(\tau).$$

A solução geral desta equação diferencial é,

$$\hat{G}(\tau) \equiv e^{-(\tau^2/2)[\hat{A}, \hat{B}]} \hat{G}(0).$$

Com $\hat{G}(0) = 1$ obtemos no ponto $\tau = 1$,

$$e^{\hat{A}+\hat{B}}e^{-\hat{B}}e^{-\hat{A}} = e^{-(1/2)[\hat{A}, \hat{B}]}.$$

2.4.5.2 Operador de deslocamento

Consideramos agora o operador de deslocamento

$$\hat{D}(\alpha) \equiv e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}}, \quad (2.71)$$

e tentaremos descobrir as suas propriedades.

$\hat{D}(\alpha)$ é um operador unitário. Pois utilizando a formula de Glauber, $e^{\hat{A}}e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}+[\hat{A}, \hat{B}]/2}$, temos

$$\begin{aligned} \hat{D}^\dagger(\alpha)\hat{D}(\alpha) &= e^{\alpha^*\hat{a} - \alpha\hat{a}^\dagger}e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}} = e^{\alpha^*\hat{a} - \alpha\hat{a}^\dagger + \alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a} + [\alpha^*\hat{a} - \alpha\hat{a}^\dagger, \alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}]/2} \\ &= e^{[\alpha^*\hat{a} - \alpha\hat{a}^\dagger, \alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}]/2} = e^{[\alpha^*\hat{a}, \alpha\hat{a}^\dagger]/2 + [-\alpha\hat{a}^\dagger, \alpha\hat{a}^\dagger]/2 + [\alpha^*\hat{a}, -\alpha^*\hat{a}]/2 + [-\alpha\hat{a}^\dagger, -\alpha^*\hat{a}]/2} \\ &= e^{|\alpha|^2[\hat{a}, \hat{a}^\dagger]/2 + |\alpha|^2[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]/2} = e^0 = \hat{1}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

Podemos reescrever o operador de deslocamento assim:

$$\hat{D}(\alpha) = e^{\alpha\hat{a}^\dagger - \alpha^*\hat{a}} = e^{\alpha\hat{a}^\dagger}e^{-\alpha^*\hat{a}}e^{-[\alpha\hat{a}^\dagger, -\alpha^*\hat{a}]/2} = e^{\alpha\hat{a}^\dagger}e^{-\alpha^*\hat{a}}e^{|\alpha|^2[\hat{a}^\dagger, \hat{a}]/2} = e^{\alpha\hat{a}^\dagger}e^{-\alpha^*\hat{a}}e^{-|\alpha|^2/2}. \quad (2.73)$$

O estado obtido da atuação do operador $\hat{D}(\alpha)$ no estado fundamental é

$$\begin{aligned} |\alpha\rangle &\equiv \hat{D}(\alpha)|0\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} e^{\alpha\hat{a}^\dagger} e^{-\alpha^*\hat{a}}|0\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha\hat{a}^\dagger)^n}{n!}|0\rangle \\ &= e^{-|\alpha|^2/2} \left(1 + \alpha\hat{a}^\dagger + \frac{(\alpha\hat{a}^\dagger)^2}{2!} + \dots \right) |0\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \left(|0\rangle + \frac{\alpha}{1!}\sqrt{1}|1\rangle + \frac{\alpha^2}{2!}\sqrt{2}|2\rangle + \dots \right) \\ &= e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Aplicando o operador de descida $\hat{a}$ sobre o estado $|\alpha\rangle$,

$$\hat{a}|\alpha\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \hat{a}|n\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \sqrt{n}|n-1\rangle = e^{-|\alpha|^2/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{(n-1)!}}|n-1\rangle = \alpha|\alpha\rangle. \quad (2.75)$$

Também podemos escrever

$$\langle\alpha|\hat{a}^\dagger = (\hat{a}|\alpha\rangle)^\dagger = (\alpha|\alpha\rangle)^\dagger = \langle\alpha|\alpha^*.$$

O estado $|\alpha\rangle$ é chamado de *estado coerente* ou de *estado de Glauber*^{4,5}.

2.4.5.3 Incerteza em estados de Glauber

O OH seja preparado no estado $|\alpha\rangle$. Os valores esperados das observáveis $\hat{x} \equiv \frac{a_{ho}}{\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger + \hat{a})$ e $\hat{p} \equiv \frac{i\hbar}{a_{ho}\sqrt{2}}(\hat{a}^\dagger - \hat{a})$ são,

$$\frac{\sqrt{2}}{a_{ho}}\langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a} + \hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \alpha + \alpha^* \quad \text{e} \quad \frac{ia_{ho}\sqrt{2}}{\hbar}\langle\alpha|\hat{p}|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a} - \hat{a}^\dagger|\alpha\rangle = \alpha - \alpha^*. \quad (2.76)$$

Com isso, os valores esperados das quadraturas ficam,

$$\begin{aligned} \frac{2}{a_{ho}^2}\langle\alpha|\hat{x}^2|\alpha\rangle &= \langle\alpha|(\hat{a} + \hat{a}^\dagger)^2|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a}\hat{a} + 1 + 2\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle \\ &= \alpha^2 + 1 + 2|\alpha|^2 + \alpha^{*2} = 1 + (\alpha + \alpha^*)^2 = 1 + \frac{2}{a_{ho}^2}\langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle^2 \\ -\frac{a_{ho}^2}{\hbar^2}\langle\alpha|\hat{p}^2|\alpha\rangle &= \langle\alpha|(\hat{a} - \hat{a}^\dagger)^2|\alpha\rangle = \langle\alpha|\hat{a}\hat{a} - 1 - 2\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hat{a}^\dagger\hat{a}^\dagger|\alpha\rangle \\ &= \alpha^2 - 1 - 2|\alpha|^2 + \alpha^{*2} = -1 + (\alpha - \alpha^*)^2 = -1 - \frac{2a_{ho}^2}{\hbar^2}\langle\alpha|\hat{p}|\alpha\rangle^2. \end{aligned} \quad (2.77)$$

As incertezas definidas em (1.63) ficam,

$$\Delta x^2 = \langle\alpha|\hat{x}^2|\alpha\rangle - \langle\alpha|\hat{x}|\alpha\rangle^2 = \frac{a_{ho}^2}{2} \quad \text{e} \quad \Delta p^2 = \langle\alpha|\hat{p}^2|\alpha\rangle - \langle\alpha|\hat{p}|\alpha\rangle^2 = \frac{\hbar^2}{2a_{ho}^2}. \quad (2.78)$$

⁴Podemos definir o *estado de Bargmann* como o autoestado correspondente de operador de criação usando a notação $\hat{a}^\dagger||\alpha\rangle = \alpha||\alpha\rangle$.

⁵No cálculo diferencial com estados de Glauber é prático o uso da *derivada de Wirtinger*,

$$\hat{a}^\dagger - \alpha^* = \frac{\partial}{\partial \underline{\alpha}} \quad \text{e} \quad \hat{a}^\dagger - \alpha = \frac{\partial}{\partial \underline{\alpha}^*}.$$

À partir dos operadores bosonicos podemos construir observaveis,

$$\hat{x} + i\hat{p} = \sqrt{2}\hat{a} \quad , \quad \partial_x - i\partial_p = 2\frac{\partial}{\partial \underline{\alpha}} \quad , \quad \partial_x + i\partial_p = 2\frac{\partial}{\partial \underline{\alpha}^*}.$$

Em duas dimensões [14], $d^2\alpha = d(\text{Re } \alpha)d(\text{Im } \alpha) = dx dp$.

E finalmente a relação de Heisenberg,

$$\Delta p \Delta x = \frac{\hbar}{2} . \quad (2.79)$$

Comparando com a relação de incerteza (2.55) derivada para estados de Fock, concluímos que a incerteza sempre é *mínima* para estados de Glauber. Neste sentido os estados de Glauber são aqueles que mais se aproximam aos estados clássicos caracterizados pela ausência de incerteza.

2.4.5.4 Ortogonalidade dos estados de Glauber

Os estados de Glauber não são ortogonais, pois

$$|\langle \alpha | \beta \rangle|^2 = e^{-|\alpha - \beta|^2} . \quad (2.80)$$

Deixamos a demonstração para o Exc. 2.5.4.3, mas notamos já que para $|\alpha - \beta| \gg 0$ os estados são aproximadamente ortogonais. A razão disso é, que as respectivas distribuições de populações $|c_{\alpha n}|^2$ e $|c_{\beta n}|^2$ não se sobrepõem e assim não interferem.

2.4.6 Evolução temporal do oscilador harmônico

Aqui estudamos a evolução temporal de uma distribuição de populações num oscilador harmônico. A solução formal da equação de Schrödinger é,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle . \quad (2.81)$$

Como o hamiltoniano é diagonal na base $|n\rangle$,

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{n} + \frac{1}{2} \right) . \quad (2.82)$$

podemos escrever,

$$e^{-i\hat{H}t/\hbar} = \sum_n |n\rangle e^{-i\omega t(n+1/2)} \langle n| . \quad (2.83)$$

Se o estado inicial é $|\psi(0)\rangle = \sum_m c_m |m\rangle$, o estado final será,

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= \sum_n |n\rangle e^{-i\omega t(n+1/2)} \langle n | \psi(0) \rangle = \sum_n e^{-i\omega t(n+1/2)} c_n |n\rangle \\ \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle &= \sum_m \langle m | e^{i\omega t(m+1/2)} c_m^* | \hat{A} | \sum_n e^{-i\omega t(n+1/2)} c_n |n\rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n e^{i\omega t(m-n)} \langle m | \hat{A} | n \rangle . \end{aligned} \quad (2.84)$$

Se o oscilador está inicialmente num autoestado, $|\psi(0)\rangle = |k\rangle$,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\omega t(k+1/2)} |k\rangle \quad \text{e} \quad \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle = \langle k | \hat{A} | k \rangle , \quad (2.85)$$

o estado permanece estacionário. Movimento precisa de elementos não-diagonais de $\hat{A}$.

Uma outra observação é que as populações não mudam, mesmo no caso de uma superposição inicial, pois

$$P_k(t) = |\langle k | \psi(t) \rangle|^2 = |e^{-i\omega t(k+1/2)} c_k|^2 = |c_k|^2 . \quad (2.86)$$

Concluímos que

- movimento de uma observável $\hat{A}$ é possível, mas somente devido às *variações dos fatores de fase*;

- para realizar transições entre os estados vibracionais é preciso *perturbar o oscilador*, e.g. por campos de radiação eletromagnética.

Exemplo 12 (Movimento de um oscilador harmônico): Consideramos agora alguns exemplos específicos. Se a observável é o hamiltoniano e o estado inicial uma superposição arbitrária,

$$\langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t) \rangle = \hbar\omega \sum_{m,n} c_m^* c_n e^{i\omega t(m-n)} \langle m | \hat{n} + \frac{1}{2} | n \rangle = \hbar\omega \sum_n |c_n|^2 \left(n + \frac{1}{2}\right) .$$

Isto é, a energia total do oscilador é a soma das energias dos estados ponderadas com as populações daqueles estados. No caso do operador posição,

$$\begin{aligned} \langle \psi(t) | \hat{x} | \psi(t) \rangle &= \frac{a_{ho}}{\sqrt{2}} \sum_{m,n} c_m^* c_n e^{i\omega t(m-n)} \langle m | \hat{a} + \hat{a}^\dagger | n \rangle \\ &= \frac{a_{ho}}{\sqrt{2}} \sum_n (c_{n-1}^* c_n e^{-i\omega t} \sqrt{n} + c_{n+1}^* c_n e^{i\omega t} \sqrt{n+1}) \\ &\xrightarrow{m,n \rightarrow \infty} a_{ho} \sqrt{2} \sum_n \sqrt{n} |c_n|^2 \cos \omega t . \end{aligned}$$

Isto é, a partícula só pode oscilar, se existem populações em estados consecutivos. Se isso não é o caso, $\langle \psi(t) | \hat{x} | \psi(t) \rangle = 0$. A frequência de oscilação é sempre ω , independente da energia da partícula. Os Excs. 2.5.4.4 e 2.5.4.5 analisam a evolução temporal de osciladores sujeitos a uma perturbação súbita.

2.4.7 Quantização do campo eletromagnético

Historicamente a quantização da luz por Max Planck (também chamada *segunda quantização*) foi a primeira. Essa quantização resolveu o problema da divergência ultravioleta e explicou o efeito foto elétrico. A quantização do átomo por Niels Bohr (também chamada *primeira quantização*) explicou a estrutura interna do átomo.

O operador do campo elétrico de um modo de laser é dado por

$$\hat{E} = iE_m [\hat{a} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t} - \hat{a}^\dagger e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} + i\omega t}] , \quad (2.87)$$

onde $E_m = \sqrt{\hbar\omega/2\varepsilon_0 V}$ e V é o volume do modo. O Exc. 2.5.4.6 pede para calcular os valores

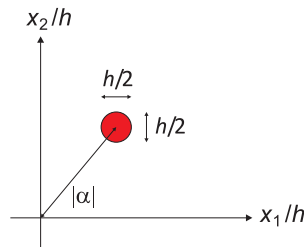


Figura 2.8: Visualização dos estados de Glauber. Aqui, $\hat{x}_1 \equiv \hat{a} + \hat{a}^\dagger$ e $\hat{x}_2 \equiv i(\hat{a} - \hat{a}^\dagger)$.

esperados $\langle \hat{E} \rangle$ e $\Delta \hat{E}$.

As vezes é conveniente representar o campo da luz pelas quadraturas. Com a definição $\hat{a} \equiv \hat{x}_1 + i\hat{x}_2$, onde $\hat{x}_{1,2}$ são operadores não comutandos ($[\hat{x}_1, \hat{x}_2] = i/2$), podemos reescrever o campo,

$$\hat{E} = -2E_m [\hat{x}_1 \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) + \hat{x}_2 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] . \quad (2.88)$$

A relação de incerteza de Heisenberg requer

$$\Delta x_1 \Delta x_2 \geq \frac{1}{4}. \quad (2.89)$$

Para estados coerentes, $\Delta x_1 = \Delta x_2 = \frac{1}{2}$.

2.5 Exercícios

2.5.1 Movimento translacional

2.5.2 Potencial retangular

2.5.2.1 Ex: Partícula numa caixa

Obtenha as funções de onda e os níveis de energia associados de uma partícula confinada em uma caixa, em que $V(x) = 0$ para $0 \leq x \leq l$ e $V(x) = \infty$ sonst.

2.5.2.2 Ex: Partícula numa caixa bidimensional

Obtenha as funções de onda e os níveis de energia associados de uma partícula confinada em uma caixa bidimensional, no qual a partícula é confinada a uma superfície retangular com dimensões L_1 na direção x e L_2 na direção y , $V(x, y) = 0$ para $0 \leq x \leq L_1$ e $0 \leq y \leq L_2$ e $V(x, y) = \infty$ senão.

2.5.2.3 Ex: Partícula no poço

Obtenha as energias dos estados ligados de uma partícula no poço de potencial em que $V(x) = \infty$ para $x < 0$, $V(x) = -V_0$ para $0 \leq x \leq L/2$ e $V(x) = 0$ para $x > L/2$. Compare os valores obtidos com aqueles do poço simétrico discutido na Sec. 2.2.4 e com o poço com paredes infinitamente altas discutido na Sec. 2.2.1.

2.5.3 Barreira de potencial

2.5.3.1 Ex: Barreira de energia

Considere que uma partícula com energia E seja lançada (na direção $\hat{e}_x$) de encontro a uma barreira de energia potencial de altura e largura finitas, tal que $V(x) = 0$ para $x < 0$ ou $x > L$ e $V(x) = V_0$ para $0 \leq x \leq L$.

- Obtenha os coeficientes de reflexão R e transmissão T para o caso em que $E > V_0$. Discuta o resultado.
- Faça o mesmo para o caso $E < V_0$.

2.5.3.2 Ex: Tunelamento

Um átomo de rubídio-87 se move no espaço livre (região 0) com a velocidade $v = 1$ cm/s (vide esquema). De repente ele encontra um desnível com a profundidade $V_1 = -k_B \cdot 1\mu\text{K}$.

- Qual é o comprimento de onda de Broglie da partícula na região 1?
- Agora o átomo encontra uma barreira de altura $V_2 = -V_1$. Qual é a probabilidade para a partícula entrar na região 2?
- Qual é a probabilidade de encontrar a partícula dentro da região 2 até uma profundidade $x_2 = 10$ nm?

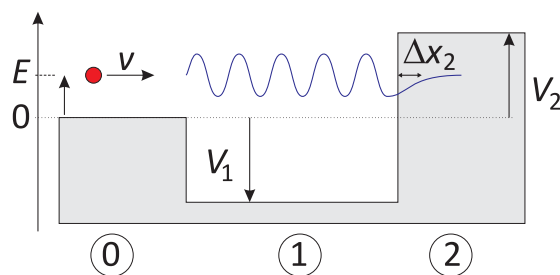


Figura 2.9: Partícula num paisagem de potencial.

2.5.3.3 Ex: Colisões

Uma *colisão* entre partículas atrativas ou repulsivas pode ser descrita como um espalhamento unidimensional pela equação de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) + \alpha\delta(x)\psi(x) = E\psi(x) .$$

O espectro de energia pode ser um espectro discreto de estados ligados e um contínuo de estados livres. Calcule o coeficiente de transmissão para o caso de uma partícula com energia E lançada de encontro à barreira de energia potencial $V(x) = \alpha\delta(x)$. O resultado se altera para o caso em que $V(x) = -\alpha\delta(x)$, com $\alpha > 0$? Para esta última energia potencial, encontre a energia do estado ligado da partícula e sua correspondente função de onda.

2.5.4 Oscilador harmônico

2.5.4.1 Ex: Estado fundamental do oscilador harmônico

Igualando a energia do estado fundamental do OH quântico àquela do seu análogo clássico, obtenha a elongação máxima x_m . Agora, sabendo que a função de onda do estado fundamental é proporcional à gaussiana $\psi_0 \propto e^{-x^2/2x_m^2}$, obtenha a expressão para a probabilidade de se encontrar o OH fora dos limites clássicos e estime o seu valor.

2.5.4.2 Ex: Partícula num poço semi-harmônico

Encontre os níveis de energia de uma partícula num poço de energia potencial da forma $V(x) = \infty$ para $x < 0$ e $V(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$ para $x > 0$. Qual é a paridade dos estados permitidos?

2.5.4.3 Ex: Oscilador harmônico e estado coerente

- Verifica a ortogonalidade para um oscilador harmônico num estado de Glauber.
- Mostre $\langle \alpha | \hat{n} | \alpha \rangle = |\alpha|^2$, $\langle \alpha | \hat{n}^2 | \alpha \rangle = |\alpha|^4 + |\alpha|^2$ e $\Delta \hat{n} = |\alpha|$.
- Qual é a população do estado $|n\rangle$ de um oscilador harmônico num estado de Glauber?

2.5.4.4 Ex: Vibração de um oscilador harmônico

Considere um OH de massa m e frequência angular ω . No tempo $t = 0$ o estado do oscilador é $|\psi(0)\rangle = \sum_n c_n |n\rangle$, onde $|n\rangle$ são os estados estacionários do OH com energia $(n + 1/2)\hbar\omega$.

- Qual é a probabilidade P para que uma medida da energia do OH, realizada num tempo arbitrário $t > 0$, resulte ser maior que $2\hbar\omega$? Para o caso em que $P = 0$, quais são os coeficientes

c_n não nulos?

- b. De agora em diante, assuma que somente c_0 e c_1 sejam não nulos. Escreva a condição de normalização para $|\psi(0)\rangle$ e o valor médio $\langle \hat{H} \rangle$ da energia em termos de c_0 e c_1 . Com o requerimento adicional $\langle \hat{H} \rangle = \hbar\omega$, calcule $|c_0|^2$ e $|c_1|^2$.
- c. Dado que o vetor de estado normalizado $|\psi(0)\rangle$ é definido a menos de um fator de fase global, determinamos este fator através da escolha dos coeficientes c_0 real e positivo e $c_1 = |c_1|e^{i\theta}$. Assumindo $\langle \hat{H} \rangle = \hbar\omega$ e $\langle \hat{x} \rangle = \frac{1}{2}\sqrt{\hbar/m\omega}$, calcule θ .
- d. Com $|\psi(0)\rangle$ determinado (conforme o item anterior), escreva $|\psi(t)\rangle$ para $t > 0$ e calcule o valor de θ neste tempo t . Deduza o valor médio $\langle \hat{x} \rangle(t)$ da posição no tempo t .

2.5.4.5 Ex: Oscilador harmônico deslocado

Considere um OH de massa m , frequência angular ω e carga elétrica q imerso num campo elétrico uniforme e paralelo ao eixo $\hat{e}_x$ de deslocamento do oscilador.

- a. Obtenha as energias dos estados estacionários do OH e mostre como obter os correspondentes autoestados.
- b. Calcule os valores esperados $\langle x \rangle$ e $\langle p \rangle$ para o oscilador deslocado usando estados de Glauber ou superposições arbitrárias de estados (mais complicado).
- c. Agora, o campo elétrico seja desligado de repente. Calcule a evolução temporal do oscilador.

2.5.4.6 Ex: Estado de Glauber

Calcule $\langle \hat{E} \rangle$ e $\Delta \hat{E}$.

Capítulo 3

Rotações / Potenciais centrais

3.1 Partícula num potencial central

Muitos potenciais não têm simetria cartesiana. Felizmente, muitos problemas têm algum tipo de simetria, cilíndrica, esférica ou periódica. Aqueles com simetria cilíndrica ou esférica podem ser resolvidos por separação das coordenadas curvilíneas, como mostraremos no seguinte. Particularmente importante são potenciais esféricos causados por forças centrais, por exemplo, a força de Coulomb entre o próton e o elétron no átomo de hidrogênio.

3.1.1 Transformação em coordenadas relativas

O átomo de hidrogênio representa um *problema de dois corpos*. Consideramos as duas massas $m_{1,2}$ do próton e do elétron separadas por uma distancia $\mathbf{r}$ e interagindo através de um potencial $V(\mathbf{r})$. O hamiltoniano é

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_1} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) , \quad (3.1)$$

onde $\mathbf{R}_{1,2}$ são as posições do próton e do elétron. Para começar, a equação de Schrödinger dependente do tempo

$$\hat{H}\Xi(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = i\hbar \frac{d}{dt} \Xi(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) , \quad (3.2)$$

torna-se estacionária com o ansatz $\Xi(t, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Xi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) e^{-iE_{tot}t/\hbar}$,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_1} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \right] \Xi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E_{tot} \Xi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) . \quad (3.3)$$

Agora, transformamos para o sistema de centro-de-massa com o ansatz para a função de onda total $\Xi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \Psi(\mathbf{r})$ com $\mathbf{R} \equiv \frac{m_1}{M} \mathbf{r}_1 + \frac{m_2}{M} \mathbf{r}_2$ e $\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, introduzindo a abreviação $M = m_1 + m_2$. Isto corresponde à um produto de uma onda plana, descrevendo o movimento linear do centro das massas, e uma função de onda radial, que descreve o movimento relativo dos átomos:

$$\begin{aligned} E_{tot} \Xi(\mathbf{r}) &= \frac{-\hbar^2}{2m_1} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \Psi(\mathbf{r}) + \frac{-\hbar^2}{2m_2} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m_1} e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \nabla_{\mathbf{r}_1}^2 \Psi(\mathbf{r}) - \frac{\hbar^2}{2m_2} e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \nabla_{\mathbf{r}_2}^2 \Psi(\mathbf{r}) \\ &\quad + \frac{i\hbar\mathbf{P}}{M} e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} [\nabla_{\mathbf{r}_1} + \nabla_{\mathbf{r}_2}] \Psi(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{P}^2}{2M} e^{-i\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}/\hbar} \Psi(\mathbf{r}) . \end{aligned} \quad (3.4)$$

Utilizando $\nabla_{r_1} = -\nabla_{r_2} = \nabla_r$ o terceiro termo se cancela, tal que,

$$\frac{P^2}{2M}\Psi(\mathbf{r}) + \frac{-\hbar^2}{2m_1}\nabla_r^2\Psi(\mathbf{r}) + \frac{-\hbar^2}{2m_2}\nabla_r^2\Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) = E_{tot}\Psi(\mathbf{r}) . \quad (3.5)$$

Subtraindo a energia do movimento do centro de massa com $E = E_{tot} - \frac{P^2}{2M}$ e introduzindo a abreviação $m^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$, obtemos finalmente

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) . \quad (3.6)$$

3.1.2 Partícula num potencial cilíndrico

A equação (3.6) é tridimensional, pois $\Psi(\mathbf{r})$ é um *campo escalar* e o operador de momento em coordenadas cartesianas é dado por

$$\nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} . \quad (3.7)$$

No entanto, em algumas situações, a simetria do sistema permite reduzir a dimensionalidade similarmente aos casos do poço de potencial e o oscilador harmônico tridimensional. Vamos agora discutir os casos de simetria cilíndrica e esférica.

Elétrons em campos magnéticos são sujeitos á força de Lorentz que mante eles num movimento de rotação. Podemos reescrever o operador de momento em coordenadas cilíndricas,

$$x = \rho \cos \varphi \quad , \quad y = \rho \sin \varphi \quad , \quad z = z , \quad (3.8)$$

como

$$\nabla_r^2 = \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} . \quad (3.9)$$

Agora, com a suposição que o potencial somente depende de r , podemos tentar o ansatz $\Psi(\mathbf{r}) = R(\rho)\xi(\varphi)\zeta(z)$,

$$\frac{1}{R(\rho)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + V(\rho) \right) \right] R(\rho) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\zeta(z)} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \zeta(z) - \frac{\hbar^2}{2m\rho^2} \frac{1}{\xi(\varphi)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \xi(\varphi) = E . \quad (3.10)$$

Primeiramente separamos o movimento axial,

$$-\frac{\zeta''}{\zeta} = const \equiv \frac{2mE_z}{\hbar^2} , \quad (3.11)$$

a solução desta equação sendo uma superposição de duas ondas planas contrapropagantes ao longo do eixo z , $\zeta(z) = Ae^{ik_z z} + Be^{-ik_z z}$. Agora separamos o movimento azimutal,

$$\frac{\rho^2}{R(\rho)} \frac{\partial R(\rho)^2}{\partial \rho^2} + \frac{\rho}{R(\rho)} \frac{\partial R(\rho)}{\partial \rho} + \frac{2m\rho^2}{\hbar^2} [E - V(\rho)] - k_z^2 = -\frac{\xi'}{\xi} = const \equiv m_\varphi^2 . \quad (3.12)$$

A solução da equação é $\xi(\varphi) = Ce^{im_\varphi \varphi} + De^{-im_\varphi \varphi}$. Finalmente, temos a equação radial,

$$\frac{1}{R(\rho)} \frac{\partial R(\rho)^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho R(\rho)} \frac{\partial R(\rho)}{\partial \rho} - \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(\rho)] - k_z^2 - \frac{m_\varphi^2}{\rho^2} = 0 , \quad (3.13)$$

com o potencial efetivo $V_{ef} = \frac{m}{2}\omega^2\rho^2 + \frac{\hbar^2 m_\varphi^2}{2m\rho^2}$. Para um potencial homogêneo, $V(\rho) = V_0$, a solução será uma superposição de funções de Bessel.

Exemplo 13 (Rotor rígido em coordenadas cilíndricas): Para dar um exemplo, desconsideramos o potencial, $V(\rho) = 0$, e consideramos uma órbita com raio constante da partícula, $\rho = \text{const}$ tal que $R'(\rho) = 0$. Neste caso, só precisamos tratar o movimento orbital descrito pela parte direita da Eq. (3.12). Para a solução desta equação, $\xi(\varphi) = Ae^{im_\varphi\varphi}$, ser bem-definida, precisamos $\xi(\varphi) = \xi(\varphi + 2\pi)$. Isso implica,

$$m_\varphi = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

e

$$E_\varphi = \frac{\hbar^2 m_\varphi^2}{2m\rho^2}.$$

As energias permitidas $E_{m_\varphi} = E_\varphi$ podem ser obtidas acionando o hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2},$$

com o momento de inércia $I = m\rho^2$ sobre a função de onda azimutal $\xi(\varphi)$. Definimos agora o operador,

$$\hat{l}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}.$$

Esse operador age sobre a função de onda ξ da maneira seguinte,

$$\hat{l}_z \xi(\varphi) = \hbar m_\varphi \xi(\varphi).$$

É fácil mostrar que as funções de onda com diferentes valores m_l são ortogonais.

Note: 1. O estado $m_\varphi = 0$ tem zero energia; isto é, não tem energia do ponto zero. 2. A partícula está delocalizada no anel de raio r : $\Delta l_z \Delta \sin \varphi \geq \frac{\hbar}{2} |\langle \cos \varphi \rangle|$.

3.1.3 Hamiltoniano em coordenadas esféricas

Podemos reescrever o operador de momento em coordenadas esféricas,

$$x = r \sin \vartheta \cos \varphi, \quad y = r \sin \vartheta \sin \varphi, \quad z = r \cos \vartheta, \quad (3.14)$$

como

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2} \quad \text{onde} \quad \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{\hbar^2} \equiv \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (3.15)$$

e uma abreviação chamada de legendiano. Para um potencial isotrópico, $V(\mathbf{r}) = V(r)$, podemos tentar o ansatz $\Psi(\mathbf{r}) = R(r)Y(\vartheta, \varphi)$ para resolver a equação de Schrödinger (3.6),

$$\frac{r^2}{R(r)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) - E \right] R(r) = \frac{-1}{2m} \frac{\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\vartheta, \varphi)}{Y(\vartheta, \varphi)} = \text{const} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \ell(\ell+1), \quad (3.16)$$

onde escolhemos uma constante de separação, $\ell(\ell+1)$, a significação da qual aprenderemos em breve. Consideramos só a parte angular,

$$\boxed{\hat{\mathbf{L}}^2 Y(\vartheta, \varphi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y(\vartheta, \varphi)}, \quad (3.17)$$

e fazemos mais um ansatz de separação, $Y(\vartheta, \varphi) = \Theta(\vartheta)\Phi(\varphi)$,

$$\sin^2 \vartheta \left(\frac{1}{\Theta(\vartheta)} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \Theta(\vartheta) + \ell(\ell+1) \right) = -\frac{1}{\Phi(\varphi)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \Phi(\varphi) = \text{const} \equiv m^2, \quad (3.18)$$

onde escolhemos uma constante de separação, m^2 . Introduzindo outra abreviação

$$\hat{L}_z \equiv \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (3.19)$$

a equação azimutal adota a forma

$$\boxed{\hat{L}_z \Phi(\varphi) = \hbar m \Phi(\varphi)}. \quad (3.20)$$

Como no caso do potencial cilíndrico, a solução da *equação azimutal* é, utilizando a normalização

$$\Phi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi}, \quad (3.21)$$

com o *número quântico magnético* $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

A *equação polar*,

$$\frac{1}{\Theta(\vartheta)} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \Theta(\vartheta) + \ell(\ell + 1) = \frac{m^2}{\sin^2 \vartheta}, \quad (3.22)$$

se chama equação diferencial de Legendre e pode ser resolvida por uma série de potências em $\cos^k \vartheta$. Para $m = 0$, as soluções são os *polinômios de Legendre*, $P_\ell(\cos \vartheta)$ com

$$P_\ell(z) = \frac{1}{2^\ell \ell!} \frac{d^\ell}{dz^\ell} [(z^2 - 1)^\ell]. \quad (3.23)$$

Os primeiros polinômios são,

$$P_0(z) = 1, \quad P_1(z) = z, \quad P_2(z) = \frac{1}{2}(3z^2 - 1), \quad P_3(z) = \frac{1}{2}(5z^3 - 3z). \quad (3.24)$$

Para $m > 0$, as soluções são os polinômios associados,

$$P_\ell^m(z) = (-1)^m (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^m}{dz^m} P_\ell(z) = \frac{(-1)^m}{2^\ell \ell!} (1 - z^2)^{m/2} \frac{d^{\ell+m}}{dz^{\ell+m}} [(z^2 - 1)^\ell] \quad (3.25)$$

$$P_\ell^{-m}(z) = (-1)^m \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!} P_\ell^m(z).$$

A função polar ainda deve ser normalizada,

$$\Theta_\ell^m(\vartheta) = P_\ell^m(\cos \vartheta) \sqrt{\frac{2\ell + 1}{2} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}}. \quad (3.26)$$

As funções $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ são as *harmônicos esféricos*. Eles formam um sistema ortonormal,

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell' m'}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{\ell' \ell} \delta_{m' m}. \quad (3.27)$$

Soluções finitas só existem, quando o *número quântico do momento angular* e $\ell = 0, 1, \dots$ e para $|m| \leq \ell$.

As soluções da parte angular da equação de Schrödinger do átomo de hidrogênio são finalmente,

$$\boxed{Y_{\ell m}(\vartheta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_\ell^m(\cos \vartheta) \sqrt{\frac{2\ell + 1}{2} \frac{(\ell - m)!}{(\ell + m)!}} e^{im\phi}}. \quad (3.28)$$

Os harmônicos esféricos são simultaneamente autofunções dos operadores $\mathbf{L}^2$, como pode ser visto na Eq. (3.17), e do operador L_z conforme a Eq. (3.20). As quantidades representadas pelos operadores quânticos $\hat{H}, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{L}_z$ são conservadas no sistema do hidrogênio. A conservação do momento angular deve-se à simetria esférica do potencial de Coulomb.

Verificaremos a paridade dos harmônicos esféricos no Exc. 3.4.1.1.

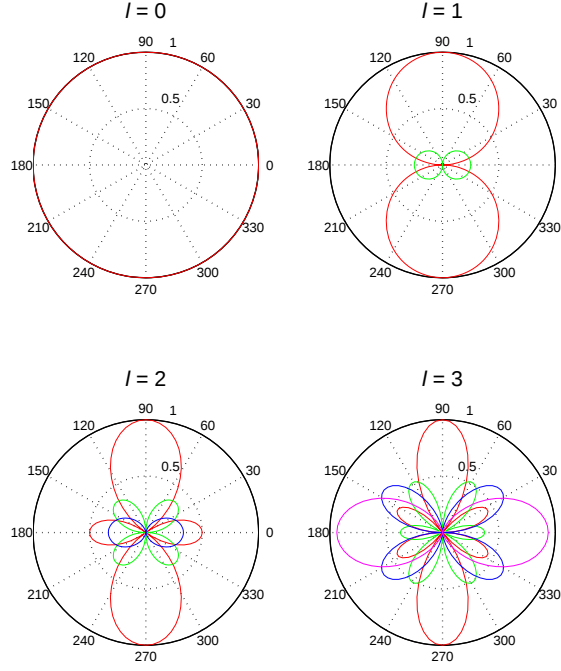


Figura 3.1: (Code: AM_Hidrogenoido_Legendre.m) Funções de onda angulares. Mostradas são os polinômios de Legendre $P_\ell^m(\cos \vartheta)$ para $\ell = 0, 1, 2, 3$ e $m = 0, \dots, \ell$. Vermelho: $m = 0$, verde: $|m| = 1$, azul: $|m| = 2$ e magenta: $|m| = 3$.

3.1.4 Separação do movimento radial

Na Sec. 3.1.3 derivamos, depois de ter separado o movimento do centro-de-massa (ou seja do núcleo pesado) e as coordenadas angulares a equação radial (3.16) descrevendo a componente radial do movimento do elétron,

$$\frac{1}{R(r)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + V(r) - E \right] R(r) = -\frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2}, \quad (3.29)$$

Agora fazemos a substituição $R(r) = u(r)/r$ e a equação radial fica,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\mathbf{L}^2}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r). \quad (3.30)$$

Essa equação é bem similar á uma equação de Schrödinger unidimensional, só que aparece um potencial adicional que se chama *potencial centrifugal*,

$$V_\ell(r) \equiv \frac{\hat{\mathbf{L}}^2}{2mr^2}. \quad (3.31)$$

Por exemplo, para o potencial de um elétron orbitando um próton temos,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - E \right] u_{E\ell}(r) = 0. \quad (3.32)$$

Discutiremos está equação intensamente no âmbito da discussão do átomo de hidrogênio.

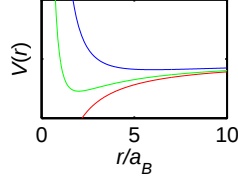


Figura 3.2: (Code: AM_Hidrogenoido_Centrifugal.m) Soma de um potencial coulombiano e um potencial centrífuga para $\ell = 0$ (curva inferior), $\ell = 1$ (curva no meio) e $\ell = 2$ (curva superior).

No Exc. 3.4.1.2 derivamos a equação de Gross-Pitaevskii radial para um condensado de Bose-Einstein aprisionado num potencial esférico. No Exc. 3.4.1.3 estudaremos partículas dentro de um potencial central de profundidade nula, nos Excs. 3.4.1.4 e 3.4.1.5 consideramos poços de potenciais esféricos 3D e no Exc. 3.4.1.6 um potencial esférico harmônico.

Exemplo 14 (Rotor rígido em coordenadas esféricas): Continuamos a discussão do rotor rígido, agora em coordenadas esféricas. No caso em que a órbita da partícula é fixo á um raio R , podemos negligenciar a energia cinética devido ao movimento radial e o potencial, ambos sendo constantes. Nesse caso a equação de Schrödinger radial é

$$\left[\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} \right] u_{E\ell} = E_{\ell} u_{E\ell} .$$

As energias do *rotor rígido* são

$$E_{\ell} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I} ,$$

com o *momento de inércia* $I = mR^2$.

3.2 Tratamento quântico do hidrogênio

Seguinte o modelo planetário do átomo de Rutherford e Bohr podemos imaginar um átomo como um núcleo muito pesado com carga elétrica positiva cercado por uma nuvem de elétrons muito leve com carga negativa. Como o núcleo é muito pequeno em comparação com a nuvem eletrônica, tratamo-lhe como uma entidade com a massa M e a carga Ze , onde Z é o número de prótons e corresponde à ordem do elemento no sistema periódico.

O procedimento canônico para calcular todas as propriedades de um átomo é de estabelecer o seu hamiltoniano, isto é, determinar as energias cinéticas de todos os componentes e todas energias de interação entre eles, e de resolver a equação de Schrödinger. Para cada componente escrevemos a energia cinética

$$T_{ncl} = \frac{P^2}{2M} \quad \text{e} \quad T_{ele} = \sum_{i=1}^Z \frac{p_i^2}{2m} . \quad (3.33)$$

Aqui $(\mathbf{R}, \mathbf{P})$ são as coordenadas do núcleo e $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ aquelas dos elétrons. A energia que corresponde às interações, isto é, atração ou repulsão coulombiana, entre as componentes do átomo é

$$V_{ncl-ele} = - \sum_{i=1}^Z \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R} - \mathbf{r}_i|} \quad \text{e} \quad V_{ele-ele} = \sum_{i \neq j=1}^Z \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} . \quad (3.34)$$

Também existem interações devido ao spin das partículas, que trataremos posteriormente.

Obviamente, a solução desse problema de muitos corpos é muito complicado. Por isso, nesse capítulo, baseado na equação de Schrödinger, calcularemos o espectro completo do átomo mais simples possível, o hidrogênio. Esse átomo consiste de um próton e um elétron, só.

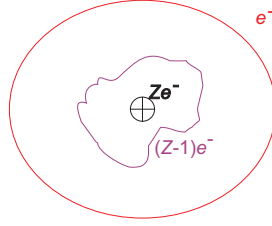


Figura 3.3: O modelo do hidrogênio se aplica em outros átomos desde que eles têm um elétron de valência ocupando um espaço tão grande, que ele está vendo o núcleo e o resto dos elétrons blindando o núcleo como uma única carga positiva.

3.2.1 O modelo de Bohr

Vamos agora voltar para a parte radial da equação de Schrödinger descrevendo uma partícula num potencial radial. Esperamos que as soluções quânticas para o átomo de hidrogênio são parecidas às previsões do modelo de Bohr. Seguindo esse modelo, a órbita é estável quando a força de atração é igual à força centrífuga. Mas além disso, Bohr postulou, que apenas certas energias são permitidas. Para o átomo de hidrogênio ele achou

$$E_n = -\frac{1}{2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_n} = -\frac{Z^2\hbar^2}{2ma_B^2} \frac{1}{n^2} = -\frac{Z^2e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2a_B n^2} = -\frac{Z^2}{n^2} 13.6 \text{ eV} , \quad (3.35)$$

com o *raio de Bohr*

$$a_B \equiv 4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2} . \quad (3.36)$$

Com essa equação ele conseguiu explicar as observações espectrais. Os elétrons só podem saltar de um nível para um outro, dessa vez emitindo ou absorvendo um fóton. As séries observadas no espectro do hidrogênio $(E_n - E_m)/\hbar$ foram a série de Lyman ($m = 1$), de Balmer ($m = 2$), de Paschen ($m = 3$) e de Brackett ($m = 4$).

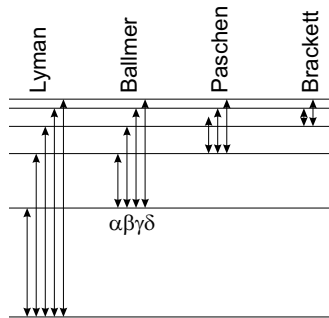


Figura 3.4: As transições do hidrogênio.

A discussão do átomo de hidrogênio dentro da mecânica quântica pode começar à partir da

equação de Schrödinger radial (3.32) com o potencial de atração coulombiano,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} - E \right] u_{E\ell}(r) = 0 . \quad (3.37)$$

Para facilitar a comparação, vamos exprimir a energia em termos da energia de Bohr, $E \equiv E_n = E_1/n^2$, e escrever o raio em unidade de a_B , isto é, $\tilde{r} \equiv Zr/a_B$. Isso dá,

$$u''_{n,\ell}(\tilde{r}) + \left(-\frac{\ell(\ell+1)}{\tilde{r}^2} + \frac{2}{\tilde{r}} - \frac{1}{n^2} \right) u_{n,\ell}(\tilde{r}) = 0 . \quad (3.38)$$

Para garantir que para grandes raios, $r \rightarrow \infty$, a solução fica finita, precisamos um comportamento assintótico como $u_{n,\ell}(\tilde{r} \rightarrow \infty) = e^{-\tilde{r}/n}$. Para garantir que para pequenos raios, $r \rightarrow 0$, a solução fica finita, precisamos $u_{n,\ell}(\tilde{r} \rightarrow 0) = \tilde{r}^{\ell+1}$. Derivamos as soluções assintóticas no Exc. 3.4.2.1. A equação diferencial resultante só tem soluções para um *número quântico principal* n inteiro e positivo e quando $\ell = 0, 1, \dots, n-1$. Ou seja, na relação $E = E_1/n^2$ o parâmetro n é inteiro e positivo, tal que os níveis de energia permanecem degenerados em ℓ e m . Isso significa, que o postulado de Bohr de níveis de energias discretos, isto é, quantizados, é válido (uff!)

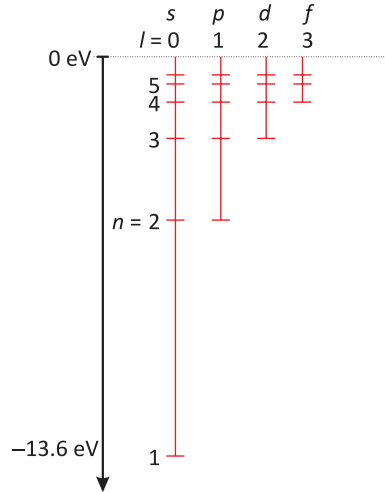


Figura 3.5: Esquema dos níveis.

Substituindo o ansatz,

$$u_{n\ell}(\tilde{r}) = D_{n\ell} \tilde{r}^{\ell+1} e^{-\tilde{r}/n} L(\tilde{r}) , \quad (3.39)$$

é fácil mostrar (vide Exc. 3.4.2.2), que a equação diferencial (3.38) se reduz para,

$$\tilde{r} L''(\tilde{r}) + 2 \left[(\ell+1) - \frac{1}{n} \tilde{r} \right] L'(\tilde{r}) + 2 \left[1 - \frac{1}{n} (\ell+1) \right] L(\tilde{r}) = 0 . \quad (3.40)$$

Ainda com a abreviação $\rho \equiv 2\tilde{r}/n = 2Zr/na_B$ o ansatz

$$u_{n\ell}(\rho) = D_{n\ell} \rho^{\ell+1} e^{-\rho/2} L(\rho) , \quad (3.41)$$

leve até a equação diferencial ¹

$$\rho L''(\rho) + [2(\ell + 1) - \rho] L'(\rho) + [n - \ell - 1] L(\rho) = 0 . \quad (3.42)$$

As soluções desta equação diferencial, $L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)}(\tilde{r})$, são os *polinômios de Laguerre*. Esses polinômios figuram em tabelas matemáticas. Utilizando as propriedades desses polinômios é possível mostrar, que as funções radiais são ortogonais e podem ser normalizadas (vide Exc. 3.4.2.3). A figura 3.6 mostra as curvas para os orbitais mais baixos.

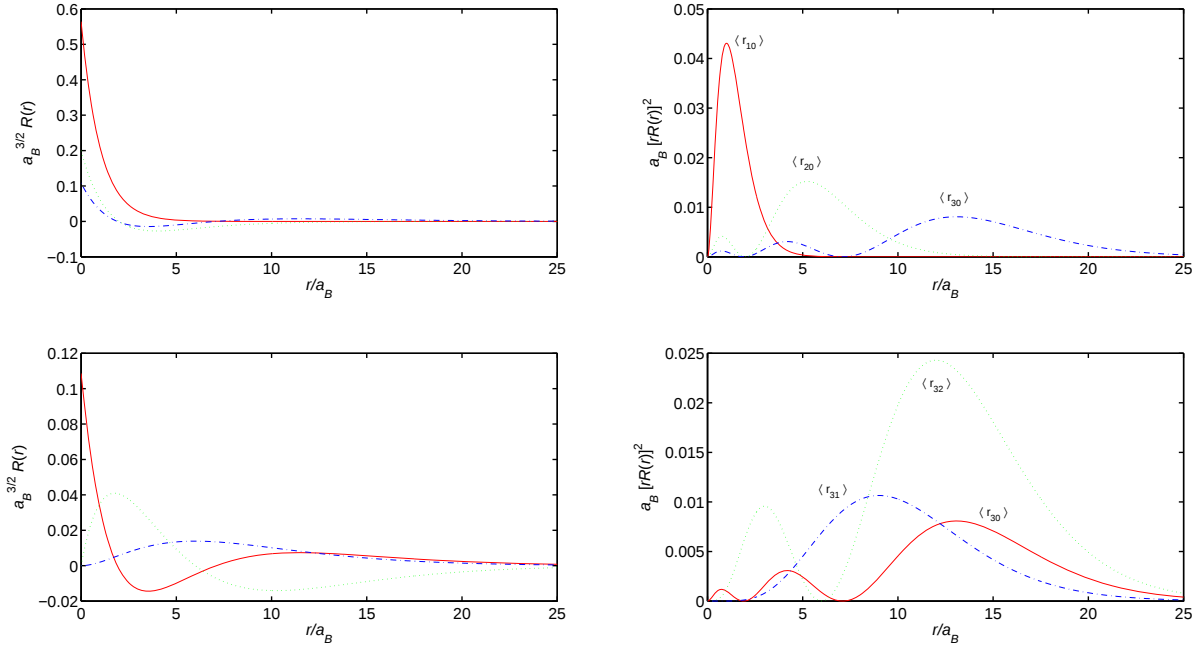


Figura 3.6: (Code: AM.Hidrogenoido.Laguerre.m) Funções de onda radiais, esquerda R ; direita u . Acima para $(n, \ell) = (1..3, 0)$; embaixo $(n, \ell) = (3, 0..2)$.

Finalmente, podemos escrever as soluções totais

$$\psi_{n,\ell,m}(r, \theta, \phi) = \frac{u_{n,\ell}(r)}{r} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad \text{com} \quad E_n = -\frac{\hbar^2}{2ma_B^2} \frac{Z^2}{n^2} , \quad (3.43)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$ e $\ell = 0, 1, \dots, n-1$ e $m = -\ell, -\ell+1, \dots, \ell$. É claro, que cada nível n de energia é

$$\sum_{\ell=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \quad (3.44)$$

vezes degenerado.

¹A equação diferencial associada de Laguerre é

$$\rho \partial_\rho^2 L_\nu^{(\alpha)} + (\alpha + 1 - \rho) \partial_\rho L_\nu^{(\alpha)} + \nu L_\nu^{(\alpha)} = 0 .$$

Os polinômios de Laguerre são gerados por

$$L_\nu^{(\alpha)}(\rho) = \frac{e^\rho \rho^{-\alpha}}{\alpha!} \frac{d^\nu}{d\rho^\nu} (e^{-\rho} \rho^{\nu+\alpha}) .$$

Aqui é uma lista das primeiras funções do átomo de hidrogênio,

$$\begin{aligned}
\psi_{100} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} e^{-\tilde{r}} \\
\psi_{200} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} (2 - \tilde{r}) e^{-\tilde{r}/2} \\
\psi_{210} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \tilde{r} e^{-\tilde{r}/2} \cos \theta \\
\psi_{21\pm 1} &= \frac{1}{8\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \tilde{r} e^{-\tilde{r}/2} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\
\psi_{300} &= \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} (27 - 18\tilde{r} + 2\tilde{r}^2) e^{-\tilde{r}} \\
\psi_{31\pm 1} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} (6 - \tilde{r}) \tilde{r} e^{-\tilde{r}/3} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \\
\psi_{320} &= \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_B} \right)^{3/2} \tilde{r}^2 e^{-\tilde{r}/3} (3 \cos^2 \theta - 1) ,
\end{aligned} \tag{3.45}$$

onde usamos a abreviação $\tilde{r} \equiv Zr/a_B$. Usando estas funções de onda podemos agora calcular vários valores esperados como, por exemplo,

$$\begin{aligned}
\langle 1 \rangle_{n\ell m} &= 1 \\
\langle \tilde{r} \rangle_{n\ell m} &= n^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1)}{n^2} \right) \right] \\
\langle \tilde{r}^2 \rangle_{n\ell m} &= n^4 \left[1 + \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell+1) - \frac{1}{3}}{n^2} \right) \right] \\
\langle \tilde{r}^3 \rangle_{n\ell m} &= n^6 \left[\frac{35}{8} - \frac{35}{8n^2} - \frac{15}{4n^2} (\ell+2)(\ell-1) + \frac{3}{8n^4} (\ell+2)(\ell+1)\ell(\ell-1) \right] \\
\langle \tilde{r}^4 \rangle_{n\ell m} &= n^8 \left[\frac{63}{8} + \frac{35}{8n^2} (2\ell^2 + 2\ell - 3) + \frac{5}{8n^4} 5\ell(\ell+1)(3\ell^2 + 3\ell - 10) + \frac{12}{n^8} \right] \\
\left\langle \frac{1}{\tilde{r}} \right\rangle_{n\ell m} &= \frac{1}{n^2} \\
\left\langle \frac{1}{\tilde{r}^2} \right\rangle_{n\ell m} &= \frac{1}{n^3(\ell + \frac{1}{2})} \\
\left\langle \frac{1}{\tilde{r}^3} \right\rangle_{n\ell m} &= \frac{n}{n^4\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \\
\left\langle \frac{1}{\tilde{r}^4} \right\rangle_{n\ell m} &= \frac{\frac{3}{2}n^2 - \frac{1}{2}\ell(\ell + 1)}{n^5(\ell + \frac{3}{2})(\ell + 1)(\ell + \frac{1}{2})\ell(\ell - \frac{1}{2})} .
\end{aligned} \tag{3.46}$$

Estes resultados serão importantes posteriormente. No Exc. 3.4.2.4 calcularemos o valor esperado $\langle r \rangle$ para vários orbitais $|\Psi_{n\ell m}\rangle$.

3.2.2 O teorema virial

Originalmente derivado para a mecânica clássica, o *teorema virial* também vale para a mecânica quântica, como mostrado pela primeira vez por *Vladimir Aleksandrovich Fock*. Avaliamos o comutador entre o hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{\mathbf{p}}^2/2m + V(\hat{\mathbf{r}}) , \tag{3.47}$$

e o produto do operador de posição $\hat{\mathbf{r}}$ com o operador de momento $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ da partícula:

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}] = [\hat{H}, \hat{\mathbf{r}}] \cdot \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{r}} \cdot [\hat{H}, \hat{\mathbf{p}}] = -i\hbar \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{m} + i\hbar \hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla V, \quad (3.48)$$

usando os teoremas de Ehrenfest. Portanto, achamos para o operador $\hat{Q} = \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ o comutador,

$$\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{Q}] = 2E_{kin} - \hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla V. \quad (3.49)$$

O lado esquerda desta equação é justamente $-d\hat{Q}/dt$, seguinte a equação de movimento de Heisenberg. O valor esperado $\langle d\hat{Q}/dt \rangle$ da derivada temporal zero no estado estacionário, portanto obtemos o teorema virial,

$$2\langle E_{kin} \rangle = \langle \hat{\mathbf{r}} \cdot \nabla V \rangle. \quad (3.50)$$

Exemplo 15 (Teorema virial aplicado num potencial central): Por exemplo, para um potencial central $V(r) \propto r^s$ obtemos,

$$2\langle E_{kin} \rangle = \langle \hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r \frac{\partial V}{\partial r} \rangle = s\langle V \rangle.$$

No Exc. 3.4.2.5 calcularemos os valores esperados $\langle r^{-1} \rangle$ e $\langle p^2 \rangle$ e verificaremos o teorema virial. Finalmente, no Exc. 3.4.2.6 calculamos elementos da matriz de transição entre diferentes orbitais.

3.3 Momento angular

3.3.1 Operador do momento angular orbital

A definição do *momento angular orbital* é adotada da mecânica clássica:

$$\hat{\mathbf{L}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\nabla} = -i\hbar \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{e}}_x & \hat{\mathbf{e}}_y & \hat{\mathbf{e}}_z \\ x & y & z \\ \partial_x & \partial_y & \partial_z \end{vmatrix}. \quad (3.51)$$

Para entender melhor as propriedades do operador do momento angular na mecânica quântica derivaremos nos Excs. 3.4.3.1 e 3.4.3.2 algumas das suas propriedades.

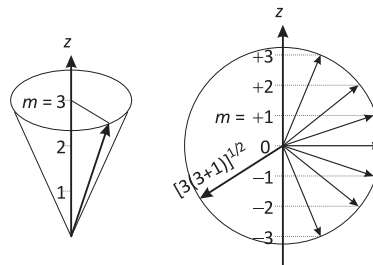


Figura 3.7: Ilustração do momento angular na mecânica quântica.

3.3.1.1 Constantes do movimento

O capítulo anterior dedicou-se à resolução das equações radial e angular no caso de um potencial radial. A equação radial permitiu calcular as auto-energias do hamiltoniano $\hat{H}$,

$$\hat{H}|\psi\rangle = E_n|\psi\rangle . \quad (3.52)$$

Também encontramos os autovalores e autofunções comuns dos operadores $\hat{\mathbf{I}}^2$ e $\hat{l}_z$ [vide Eqs. (3.17) e (3.20)]. Utilizamos agora a notação $|\ell, m\rangle \equiv Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ para as autofunções,

$$\hat{\mathbf{I}}^2|\ell, m\rangle = \hbar^2\ell(\ell+1)|\ell, m\rangle \quad \text{e} \quad \hat{l}_z|\ell, m\rangle = \hbar m|\ell, m\rangle . \quad (3.53)$$

Com isso temos,

$$[\hat{H}, \hat{l}_z]|\psi\rangle = \hat{H}\hbar m|\psi\rangle - \hat{l}_z E|\psi\rangle = 0 \quad \text{e} \quad [\hat{H}, \hat{\mathbf{I}}^2]|\psi\rangle = \hat{H}\hbar^2\ell(\ell+1)|\psi\rangle - \hat{\mathbf{I}}^2 E|\psi\rangle = 0 . \quad (3.54)$$

Portanto, os operadores $\hat{\mathbf{I}}^2$ e $\hat{l}_z$ são constantes do movimento,

$$[\hat{H}, \hat{l}_z] = 0 = [\hat{H}, \hat{\mathbf{I}}^2] . \quad (3.55)$$

O Exc. 3.4.3.3 pede para mostrar explicitamente no exemplo de um oscilador harmônico três-dimensional isotrópico que $\hat{\mathbf{I}}^2$ e $\hat{l}_z$ são constantes do movimento.

3.3.2 Álgebra SU(2) do momento angular e spin

Até aqui, resolvemos a equação angular de autovalores na representação espacial para um momento angular orbital, $\hat{\mathbf{I}} = \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$. Mas não é claro que cada momento angular tem essa representação derivada de noções clássicas. Na verdade, veremos que o elétron tem um spin intrínseco sem cargas orbitandos. O que devemos mostrar agora é, que para um qualquer spin, $\hat{\mathbf{j}}$, satisfazendo

$$\boxed{\hat{\mathbf{j}} \times \hat{\mathbf{j}} = i\hbar\hat{\mathbf{j}}} , \quad (3.56)$$

ou $[\hat{j}_m, \hat{j}_n] = i\hbar\epsilon_{kmn}j_k$ usando o símbolo de Levi-Civita, obtemos uma álgebra consistente.

Como $\hat{\mathbf{j}}^2$ e $\hat{j}_z$ comutam (mostramos isso à partir da Eq. (3.56) no Exc. 3.4.3.4), eles têm autofunções comuns $|j, m\rangle$. Podemos escrever os autovalores assim,

$$\hat{\mathbf{j}}^2|j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1)|j, m\rangle \quad \text{e} \quad \hat{j}_z|j, m\rangle = \hbar m|j, m\rangle , \quad (3.57)$$

onde, por enquanto, só sabemos que m é real e $j \geq 0$. Mas com $\langle j, m|\hat{\mathbf{j}}^2|j, m\rangle \geq \langle j, m|\hat{j}_z^2|j, m\rangle$ é claro que $j(j+1) \geq m^2$.

3.3.2.1 Operador de subida e descida

Agora introduzimos o *operador de subida* $\hat{j}_+$ e o *operador de descida* $\hat{j}_-$ por

$$\hat{j}_{\pm} \equiv \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y \quad \text{tais que} \quad \hat{j}_- = \hat{j}_+^\dagger .$$

É fácil verificar as seguintes relações

$$[\hat{j}_z, \hat{j}_{\pm}] = \pm\hbar\hat{j}_{\pm} \quad \text{e} \quad [\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{j}_{\pm}] = 0 \quad \text{e} \quad \hat{j}_+\hat{j}_{\pm} = \hat{\mathbf{j}}^2 - \hat{j}_z^2 \mp \hbar\hat{j}_z . \quad (3.58)$$

Com isso achamos

$$\hat{j}_z \hat{j}_\pm |j, m\rangle = ([\hat{j}_z, \hat{j}_\pm] + \hat{j}_\pm \hat{j}_z) |j, m\rangle = \hbar(m \pm 1) \hat{j}_\pm |j, m\rangle \quad (3.59)$$

$$\hat{j}_\pm^2 |j, m\rangle = \hat{j}_\pm \hat{j}^2 |j, m\rangle = \hbar^2 j(j+1) \hat{j}_\pm |j, m\rangle . \quad (3.60)$$

Isto é, $\hat{j}_\pm |j, m\rangle$ é um autoestado de $\hat{j}^2$ e $\hat{j}_z$ com os autovalores j e $m \pm 1$ se $\hat{j}_\pm |j, m\rangle \neq 0$. Portanto,

$$\hat{j}_\pm |j, m\rangle \propto |j, m \pm 1\rangle . \quad (3.61)$$

Para não ultrapassar a condição $m^2 \leq j(j+1)$ precisamos fixar $\hat{j}_\pm |j, \pm j\rangle = 0$. Portanto, para um j especificado, o m pode ter um dos $2j+1$ valores possíveis $m = -j, -j+1, \dots, j$. Como $2j+1$ é um número inteiro, j só pode ter os valores $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. Com isso, a equação de autovalores das observáveis $\hat{j}^2, \hat{j}$ é resolvida, pois poderíamos ter escolhido, em vez de $\hat{j}_z$, cada uma das componentes de $\hat{j}$, sabendo que as outras não comutam com a escolhida.

Todas as componentes do spin $\hat{j}_z$ e do raio $\hat{j}^2$ só têm autovalores discretos. A menor unidade é $\hbar/2$. Com a normalização $\langle j, m | j', m' \rangle = \delta_{j,j'} \delta_{m,m'}$ temos

$$\langle j, m | \hat{j}_\pm \hat{j}_\pm |j, m\rangle = \langle j, m | (\hat{j}^2 - \hat{j}_z^2 \mp \hbar \hat{j}_z) |j, m\rangle = \hbar^2 [j(j+1) - m(m \pm 1)] , \quad (3.62)$$

e

$$\hat{j}_\pm |j, m\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle . \quad (3.63)$$

No Exc. 3.4.3.5 calculamos a incerteza das componentes do momento angular e no Exc. 3.4.3.6 escrevemos o operador $\hat{j}_x$ numa forma matricial.

3.3.3 O spin do elétron

Cada momento angular $\hat{\mathbf{I}}$ gera um *momento dipolar* $\vec{\mu}_\ell \propto \hat{\mathbf{I}}$, que interage com campos magnéticos externos, $V(B) = \vec{\mu}_\ell \cdot \mathbf{B}$. Campos magnéticos *inomogêneos* exercem forças sobre momentos dipolares, $\mathbf{F} = -\nabla(\vec{\mu}_\ell \cdot \mathbf{B})$, que são detectadas pelo *experimento de Stern-Gerlach*. Esse experimento revela não só a quantização do momento angular, mas também a presença de valores semi-integrais para o número quântico magnético.

Em 1925 Uhlenbeck e Goudsmit propunham que o elétron teria um momento angular intrínseco com o número quântico $s = 1/2$. Esse momento angular, chamado *spin*, não corresponde a nenhuma órbita de massas ou de distribuições de cargas dentro do raio clássico do elétron do tipo $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. O spin é um fenômeno puramente quântico, pois desaparece quando $\hbar \rightarrow 0$. Se acredita, hoje em dia, que o elétron é realmente puntiforme sem desviação detectável da lei de Coulomb em todas as distâncias. O spin do elétron não segue da equação de Schrödinger, mas pode ser incluído, ad hoc. É interessante, que é uma consequência necessária da derivação estridente relativística da mecânica quântica pelo *Paul Dirac*.

Para caracterizar o spin, podemos usar todo o aparelho formal SU(2) da mecânica quântica do momento angular:

$$\hat{\mathbf{s}} \times \hat{\mathbf{s}} = i\hbar \hat{\mathbf{s}} , \quad (3.64)$$

e

$$\hat{\mathbf{s}}^2 |\tfrac{1}{2}, \pm \tfrac{1}{2}\rangle = \hbar^2 \tfrac{3}{4} |\tfrac{1}{2}, \pm \tfrac{1}{2}\rangle \quad , \quad \hat{s}_z |\tfrac{1}{2}, \pm \tfrac{1}{2}\rangle = \pm \tfrac{\hbar}{2} |\tfrac{1}{2}, \pm \tfrac{1}{2}\rangle \quad , \quad \hat{s}_\pm = \hat{\sigma}_\pm = |\tfrac{1}{2}, \pm \tfrac{1}{2}\rangle \langle \tfrac{1}{2}, \mp \tfrac{1}{2}| . \quad (3.65)$$

Os operadores $\hat{\sigma}_\pm$ são as *matrizes de Pauli*.

3.4 Exercícios

3.4.1 Partícula num potencial central

3.4.1.1 Ex: Paridade das funções harmônicas esféricas

Consideramos a transformação de paridade $\mathbf{P}$ com $(x, y, z) \xrightarrow{\mathbf{P}} (-x, -y, -z)$. Use coordenadas esféricas e mostre, que vale $Y_{\ell m} \xrightarrow{\mathbf{P}} (-1)^\ell Y_{\ell, m}$, é portanto, que uma função de superfície esférica tem paridade par, quando ℓ é par, respectivamente ímpar, quando ℓ é ímpar.

3.4.1.2 Ex: Condensado de Bose-Einstein num potencial isótropo

A equação de Gross-Pitaevskii descrevendo a função de onda de um condensado de Bose-Einstein é,

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r})}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{trp}(r) + g|\psi(\mathbf{r})|^2 \right) \psi(\mathbf{r}) ,$$

onde o fator g depende da força de interação interatômica e V_{trp} é o potencial de aprisionamento dos átomos. Para $V(\mathbf{r}) = V(r)$ a função de onda terá simetria radial, $\psi(\mathbf{r}) = \frac{\phi(r)}{r}$. Reescreve a equação de Gross-Pitaevskii para a função ϕ .

3.4.1.3 Ex: Movimento de uma partícula livre em coordenadas esféricas

Obtenha as autofunções da partícula livre como caso limite do seu movimento num campo de força central com $V(r) \rightarrow 0$. Compare as autofunções assim derivadas - associadas ao conjunto completo de observáveis H , L^2 e L_z - àquelas descritas por ondas planas - associadas ao movimento caracterizado pelos observáveis p_x , p_y , p_z e $\hat{H} = \mathbf{P}^2/2m$ -, que igualmente constituem um conjunto completo de observáveis.

3.4.1.4 Ex: Partícula numa caixa esférica

Encontre os níveis de energia e as funções de onda de uma partícula confinada em uma caixa esférica descrita pela energia potencial, $V(r) = 0$ para $r < a$ e $V(r) = \infty$ para $r \geq a$ considerando o momento angular $\ell = 0$.

3.4.1.5 Ex: Poço de potencial 3D esférico finito

- Derive os níveis de energia possíveis e as funções de onda associadas para uma partícula presa num poço de potencial 3D esférico de profundidade V_0 e raio a . Note que este problema é análogo ao *espalhamento de Mie* com ondas escalares.
- Discute o caso de um poço cercado de paredes infinitas.

3.4.1.6 Ex: Partícula num potencial harmônico esférico

Uma partícula quântica de massa m está sujeita a um potencial

$$V = \frac{1}{2}m\omega^2(x^2 + y^2 + z^2) .$$

- Obtenha os níveis de energia dessa partícula. Isto é, determine os autovalores de

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi .$$

b. Considere o nível fundamental e os dois primeiros níveis excitados. Monte uma tabela mostrando para cada um desses três níveis, o valor da energia, a degenerescência e os respectivos estados em termos dos números quânticos.

c. Utilizando

$$\nabla^2 \psi = \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{L^2}{\hbar^2 r^2} \right] \psi$$

e lembrando que $L^2 Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell + 1) Y_{\ell m}$, escreva a equação diferencial do item (a) para a parte radial da função de onda (não é preciso resolvê-la). Identifique nessa equação o potencial efetivo $V_{ef}(r)$.

d. Resolva a equação diferencial do item anterior para o caso em que $\ell = 0$ e determine o autovalor correspondente. Para isso, admita uma solução do tipo $e^{-\alpha r^2}$ e determine α .

3.4.2 Tratamento quântico do hidrogênio

3.4.2.1 Ex: Assintotas dos polinômios de Laguerre

Derive as soluções assintóticas das soluções da equação (3.38).

3.4.2.2 Ex: Equação de Laguerre

Mostre que a equação (3.38) se transforme com o ansatz (3.39) para a equação (3.40).

3.4.2.3 Ex: Funções de Laguerre

Utilizando a relação de ortogonalidade dos polinômios associados de Laguerre,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \rho^\alpha e^{-\rho} L_n^{(\alpha)}(\rho) L_m^{(\alpha)}(\rho) d\rho &= \frac{\Gamma(n + \alpha + 1)}{n!} \delta_{n,m} \\ \int_0^\infty \rho^{\alpha+1} e^{-\rho} L_n^{(\alpha)}(\rho) d\rho &= \frac{(n + \alpha)!}{n!} (2n + \alpha + 1) , \end{aligned}$$

e as formula de recursão,

$$\begin{aligned} n L_n^{(\alpha+1)}(\rho) &= (n - \rho) L_{n-1}^{(\alpha+1)}(\rho) + (n + \alpha) L_{n-1}^{(\alpha)}(\rho) \\ \rho L_n^{(\alpha+1)}(\rho) &= (n + \alpha) L_{n-1}^{(\alpha)}(\rho) - (n - \rho) L_n^{(\alpha)}(\rho) , \end{aligned}$$

a. calcule a constante de normalização $D_{n,l}$ para um átomo hidrogenoide com número atômico Z ;

b. calcule o valor médio

$$\langle r \rangle_{nlm} = \frac{n^2 a_B}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\ell(\ell + 1)}{n^2} \right) \right] ;$$

c. calcule o valor médio

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} = \frac{Z}{n^2 a_B} .$$

3.4.2.4 Ex: Raios de orbitais no modelo de Bohr

A partir dos resultados acima, obtenha o valor esperado $\langle r \rangle$ para os estados Ψ_{100} , Ψ_{210} e Ψ_{320} do átomo de hidrogênio. Compare os resultados com aqueles do modelo de Bohr.

3.4.2.5 Ex: Teorema virial e modelo de Bohr

Calcule, para o estado Ψ_{320} do átomo de hidrogênio, os valores esperados $\langle \frac{1}{r} \rangle$ e $\langle p^2 \rangle$.

A partir dos resultados, obtenha os valores esperados das energias cinética e potencial, $\langle T \rangle$ e $\langle V \rangle$, e mostre que, de acordo com o teorema virial, $\langle T \rangle = -(1/2)\langle V \rangle$. Compare os resultados com o modelo de Bohr.

3.4.2.6 Ex: Elementos da matriz de transição

Usando as seguintes funções de onda (não normalizadas) do hidrogênio, $\psi_{100}(\mathbf{r}) = e^{-\tilde{r}}$, $\psi_{210}(\mathbf{r}) = \tilde{r}e^{-\tilde{r}/2} \cos \theta$ e $\psi_{21\pm 1}(\mathbf{r}) = \tilde{r}e^{-\tilde{r}/2} \sin \theta e^{\pm i\phi}$, calcule os elementos de matriz a. $\langle \psi_{100} | \tilde{z} | \psi_{210} \rangle$, b. $\langle \psi_{100} | \tilde{z} | \psi_{211} \rangle$, c. $\langle \psi_{100} | \tilde{x} - i\tilde{y} | \psi_{210} \rangle$ e d. $\langle \psi_{100} | \tilde{x} - i\tilde{y} | \psi_{211} \rangle$. Tente interpretar os resultados. Formulário:

$$\int_0^\infty x^4 e^{-3x/2} dx = \frac{256}{81} \quad , \quad \int_0^\pi \sin^3 x dx = \frac{4}{3} \quad , \quad \int_0^\pi \cos x \sin^2 x dx = 0 \quad , \quad \int_0^\pi \cos^2 x \sin x dx = \frac{2}{3} .$$

3.4.3 Momento angular**3.4.3.1 Ex: Propriedades do momento angular orbital**

Mostre $\hat{\mathbf{l}} \times \hat{\mathbf{l}} = i\hbar \hat{\mathbf{l}}$ e $[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar \hat{l}_z$.

3.4.3.2 Ex: Tensor de Levi-Civita

Mostre $[l_k, r_m] = i\hbar r_n \varepsilon_{kmn}$ onde o Levi-Civita tensor é definido por $\varepsilon_{kmn} = 1$ quando (kmn) é uma permutação par de (123) , $\varepsilon_{kmn} = -1$ para uma permutação ímpar e $\varepsilon_{kmn} = 0$ se dois dos índices são iguais.

3.4.3.3 Ex: Momento angular orbital de um oscilador harmônico

Mostre para um oscilador harmônico três-dimensional isotrópico $[\hat{H}, \hat{\mathbf{l}}^2] = [\hat{H}, \hat{l}_z] = 0$. Faz cálculos explícitos, isto é, mostre

$$\left[\frac{p^2}{2m}, \hat{l}_z \right] = 0 = \left[\frac{m}{2} \omega^2 r^2, \hat{l}_z \right] \quad \text{e} \quad \left[\frac{p^2}{2m}, \hat{\mathbf{l}}^2 \right] = 0 = \left[\frac{m}{2} \omega^2 r^2, \hat{\mathbf{l}}^2 \right] .$$

3.4.3.4 Ex: Comutação do modulo e das componentes do momento angular orbital

Mostre $[\hat{\mathbf{j}}^2, \hat{\mathbf{j}}] = 0$.

3.4.3.5 Ex: Incerteza das componentes do momento angular

Mostra que se $\hat{j}_z$ é preciso, $\hat{j}_x$ e $\hat{j}_y$ são imprecisos.

3.4.3.6 Ex: Representação matricial das componentes do momento angular

Calcule os elementos da matriz de $\hat{j}_x$ e $\hat{j}_x^2$ na base, onde $\hat{j}_z$ é observável.

Capítulo 4

Métodos de aproximação

Praticamente cada problema indo além do poço de potencial, do oscilador harmônico ou do átomo de hidrogênio sem spin e campos externos é impossível resolver analiticamente. Nesse capítulo vamos falar de técnicas para resolver aproximadamente problemas em situações mais realísticas. Existem vários métodos dos quais discutiremos os seguintes: 1. O método de perturbação estacionária ou de perturbação dependente do tempo é útil para avaliar pequenas perturbações do sistema, por exemplo, por campos elétricos ou magnéticos externos; 2. o método variacional serve para achar e melhorar chutes para as funções de onda motivadas pelas simetrias do sistema; 3. método WKB semiclássico; 4. o método de campos auto-consistentes é um método iterativo de resolver a equação de Schrödinger.

4.1 Perturbações estacionárias

4.1.1 Método de perturbação independente do tempo

Introduzimos primeiramente a *teoria de perturbação independente do tempo* (TPIT) para sistemas de muitos níveis. Separamos o hamiltoniano em uma parte não perturbada

$$\hat{H}^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle = E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle, \quad (4.1)$$

e perturbações proporcionais à pequenos parâmetros λ ,

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda\hat{H}^{(1)} + \lambda^2\hat{H}^{(2)} + \dots \quad (4.2)$$

As funções de onda perturbadas são

$$|\psi\rangle = |\psi^{(0)}\rangle + \lambda|\psi^{(1)}\rangle + \lambda^2|\psi^{(2)}\rangle + \dots, \quad (4.3)$$

e as energias

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots \quad (4.4)$$

As contribuições $\propto \lambda^n$ são as *correções* de ordem n . A equação que precisamos resolver agora é

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (4.5)$$

Inserindo todas as expansões acima e segregando todos as ordens de λ^k , achamos o seguinte sistema de equações,

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)}|\psi^{(0)}\rangle \\ (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})|\psi^{(1)}\rangle &= (E^{(1)} - \hat{H}^{(1)})|\psi^{(0)}\rangle \\ (\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})|\psi^{(2)}\rangle &= (E^{(2)} - \hat{H}^{(2)})|\psi^{(0)}\rangle + (E^{(1)} - \hat{H}^{(1)})|\psi^{(1)}\rangle \\ &\dots \end{aligned} \quad (4.6)$$

4.1.1.1 Correção de primeira ordem para a energia

Agora consideramos auto-estados $|\psi_n^{(1)}\rangle$ do sistema perturbado e expandimos a correção de primeira ordem da função de onda em uma combinação linear dos autovetores não perturbados $|\psi_n^{(0)}\rangle \equiv |n\rangle$,

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle. \quad (4.7)$$

Inserimos esta expansão na segunda equação (4.6) e multiplicamos com $\langle n|$

$$\langle n|(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = 0 = \langle n|E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)}|n\rangle. \quad (4.8)$$

Obtemos para a correção de primeira ordem para a energia de estados não perturbados

$$\boxed{E_n^{(1)} = \langle n|\hat{H}^{(1)}|n\rangle}. \quad (4.9)$$

Como primeiro exemplo calcularemos no Exc. 4.6.1.1 a correção de primeira ordem para a energia de um poço unidimensional ligeiramente deformado.

4.1.1.2 Correção de primeira ordem para a função de onda

Agora vamos olhar para a correção de primeira ordem para a função de onda considerando a segunda equação (4.6),

$$\langle m|\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}|\psi_n^{(1)}\rangle = \langle m|E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)}|n\rangle. \quad (4.10)$$

Quando $n = m$, o lado esquerdo desta equação desaparece. Portanto, $E_n^{(1)} - \langle n|\hat{H}^{(1)}|n\rangle = 0$, e podemos nós restringir aos termos $n \neq m$ descartando os termos em $E_n^{(1)}$,

$$\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = \frac{E_n^{(1)}\delta_{mn} - \langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle}{\hat{E}_m^{(0)} - E_n^{(0)}} = \frac{\langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (4.11)$$

Obtemos para a correção de primeira ordem para a energia dos estados,

$$\boxed{|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle = \sum_{m \neq n} |m\rangle \frac{\langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle}{\hat{E}_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}. \quad (4.12)$$

Esse procedimento simula a distorção do estado por misturas com outros estados. A perturbação induz transições virtuais para outros estados. A perturbação é grande quando os níveis admistos são perto.

Vide Exc. 4.6.1.2. No Exc. 4.6.1.3 calculamos a correção de primeira ordem devido à extensão finita do núcleo do hidrogênio. No Exc. 4.6.1.4 tratamos o acoplamento de dois níveis de energia de um sistema de dois níveis como perturbação em primeira ordem, e comparamos o resultado com a solução exata. O efeito Stark para um elétron confinado numa caixa pode ser discutido (vide Exc. 4.6.1.5) em primeira ordem TPIT.

4.1.1.3 Correção de segunda ordem para a energia

Para calcular a correção de segunda ordem para a energia expandimos a correção de segunda ordem,

$$|\psi_n^{(2)}\rangle = \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(2)}\rangle, \quad (4.13)$$

e importamos na terceira equação (4.6) e multiplicamos com $\langle n|$,

$$\langle n|(\hat{H}^{(0)} - E_n^{(0)}) \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(2)}\rangle = \langle n|(E_n^{(2)} - \hat{H}^{(2)})|n\rangle + \langle n|(E_n^{(1)} - \hat{H}^{(1)}) \sum_m |m\rangle \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle. \quad (4.14)$$

Agora,

$$\sum_m \langle m|\psi_n^{(2)}\rangle (E_n^{(0)} - E_m^{(0)}) \delta_{nm} = 0 = E_n^{(2)} - \langle n|\hat{H}^{(2)}|n\rangle + \sum_m \langle m|\psi_n^{(1)}\rangle \left(E_n^{(1)} \delta_{nm} - \langle n|\hat{H}^{(1)}|m\rangle \right). \quad (4.15)$$

O lado esquerdo desta equação desaparece. Além disso, no lado direito, para $n \neq m$, o termo $E_n^{(1)} \delta_{nm}$ desaparece e para $n = m$ a parêntese inteira desaparece. Portanto, podemos descartar o termo $E_n^{(1)}$ inteiramente e nós restringir a soma para termos $n \neq m$. Inserindo os coeficientes $\langle m|\psi_n^{(1)}\rangle$ calculados em (4.11), obtemos finalmente,

$$\boxed{E_n^{(2)} = \langle n|\hat{H}^{(2)}|n\rangle + \sum_{m \neq n} \frac{\langle n|\hat{H}^{(1)}|m\rangle \langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}}. \quad (4.16)$$

O primeiro termo é similar à correção de primeira ordem; o valor esperado da perturbação de segunda ordem nos estados não perturbados. O segundo termo descreve o deslocamento das energias através de transições possíveis temporárias para outros estados.

No Exc. 4.6.1.6 tratamos um sistema de 3 níveis acoplados até a segunda ordem perturbativa. O efeito Stark discutido no Exc. 4.6.1.7 precisa do cálculo TPIT até segunda ordem.

4.1.2 TPIT com estados degenerados

Cálculos exatos mostram que o efeito de uma perturbação é maior – porém finito – para estados degenerados. Do outro lado, pelas expressões acima derivadas para as correções tanto das energias quanto das funções de onda, podemos inferir que estas correções podem tornar-se muito grandes para pequenas perturbações ou mesmo divergir.

Felizmente, o fato que cada combinação linear de funções degeneradas também é uma auto-função do hamiltoniano nós dá a liberdade de escolher a combinação mais similar à forma final das funções perturbadas. Por exemplo, considerando uma perturbação por um campo magnético pode tornar-se vantajoso expandir as funções esférica Y_{lm} numa base de coordenadas cilíndricas¹. Veremos no seguinte que podemos resolver ambos os problemas, a seleção da combinação inicial é a prevenção de denominadores divergentes em uma vez, sem especificar a expansão explicitamente.

Consideramos auto-estados $|n, \nu\rangle$ com a energia $E_n^{(0)}$ sendo r vezes degenerada à respeito do número quântico ν , onde $\nu = 1, \dots, r$. Todos estados satisfazem

$$\hat{H}^{(0)}|n, \nu\rangle = E_n^{(0)}|n, \nu\rangle. \quad (4.17)$$

¹Um outro exemplo seria a preferência para a base acoplada $|l, s\rangle j, m_j\rangle$ em comparação com a base desacoplada $|l, m_l, s, m_s\rangle$ sabendo que a degenerescência em j é levada quando existe uma energia associada à interação dos momentos angulares e a degenerescência em m_j é levada quando aplicamos um campo magnético.

Construímos combinações que mais se assemelham aos estados perturbados

$$|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle = \sum_{\nu=1}^r c_{\mu\nu} |n, \nu\rangle . \quad (4.18)$$

Quando a perturbação $\hat{H}^{(1)}$ está aplicada, supomos que o estado $|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle$ é distorcido para o estado semelhante $|\psi_{n\mu}\rangle$, e a energia muda de $E_n^{(0)}$ para $E_{n\mu}$. Precisamos agora do índice μ para etiquetar a energia, pois a degenerescência pode ser removida pela perturbação. Como antes, escrevemos agora,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)} + .. \\ |\psi_{n\mu}\rangle &= |\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle + \lambda |\psi_{n\mu}^{(1)}\rangle + .. \\ E_{n\mu} &= E_n^{(0)} + \lambda E_{n\mu}^{(1)} + .. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Substituição dessas expansões em $\hat{H}|\psi_{n\mu}\rangle = E_{n\mu}|\psi_{n\mu}\rangle$, e coleção das ordens de λ até primeira ordem dá,

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(0)}|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle &= E_n^{(0)}|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle \\ (E_n^{(0)} - \hat{H}^{(0)})|\psi_{n\mu}^{(1)}\rangle &= (E_{n\mu}^{(1)} - \hat{H}^{(1)})|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle . \end{aligned} \quad (4.20)$$

Como antes, tentamos exprimir as correções de primeira ordem para as funções de onda através das funções não perturbadas degeneradas, $|\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle$, e não degeneradas, $|\psi_m^{(0)}\rangle$:²

$$|\psi_{n\mu}^{(1)}\rangle = \sum_{\nu} b_{\mu\nu} |\psi_{n\nu}^{(0)}\rangle + \sum_m a_{nm} |\psi_m^{(0)}\rangle . \quad (4.21)$$

Colocando isso na equação de primeira ordem (4.20), obtemos,

$$\sum_{\nu} b_{\mu\nu} (E_n^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_{n\nu}^{(0)}\rangle + \sum_m a_{nm} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_m^{(0)}\rangle = (E_{n\mu}^{(1)} - \hat{H}^{(1)}) |\psi_{n\mu}^{(0)}\rangle . \quad (4.22)$$

O primeiro termo desaparece. Inserindo a expansão (4.18),

$$\sum_m a_{nm} (E_m^{(0)} - E_n^{(0)}) |\psi_m^{(0)}\rangle = (E_{n\mu}^{(1)} - \hat{H}^{(1)}) \sum_{\nu} c_{\mu\nu} |n, \nu\rangle , \quad (4.23)$$

e multiplicando os dois lados com $\langle n, \mu|$, obtemos zero na esquerda, pois podemos escolher os estados não-degenerados ortogonais $\langle n, \nu|m\rangle = \delta_{m,n}$. Portanto,

$$\boxed{\sum_{\nu} c_{\mu\nu} \left[E_{n\mu}^{(1)} \langle n, \mu|n, \nu\rangle - \langle n, \mu|\hat{H}^{(1)}|n, \nu\rangle \right] = 0} . \quad (4.24)$$

Essa *equação secular* (uma para cada μ), e um conjunto de r equações lineares para os coeficientes $c_{\mu\nu}$. A condição para ter soluções não-triviais é,

$$\det \left(\langle n, \nu|\hat{H}^{(1)}|n, \mu\rangle - E_{n\mu}^{(1)} \delta_{\mu,\nu} \right)_{\mu,\nu} = 0 . \quad (4.25)$$

²Note, que etiquetamos todos os estados *que não são degenerados com o estado sob investigação* $|\psi_{n\mu}^{(1)}\rangle$ com o índice m , mesmo se existem degenerescências entre eles mesmo.

A solução dessa *determinante secular* dá as energias $E_\mu^{(1)}$ procuradas. Depois, a solução da equação secular (4.24) para cada valor de energia dá os coeficientes definindo a melhor forma de combinações lineares adaptada à perturbação. Diferentemente aos cálculos anteriores com estados degenerados, aqui consideramos combinações lineares dos vetores do subespaço degenerado antes de por a perturbação.

Na prática, aplicamos a teoria de perturbação somente até a ordem mais baixa relevante. Isto é, somente calculamos a correção de segunda ordem se a primeira ordem zera. Um exemplo famoso é o *efeito Stark quadrático* discutido na Sec. 6.3. No caso de autovalores degenerados na ausência de perturbação a primeira ordem sempre vai produzir uma correção notável, como no exemplo do *efeito Stark linear*, também discutido na Sec. 6.3. Por essa razão, não precisamos discutir ordens de perturbação mais elevados no caso de autovalores degenerados.

Exemplo 16 (Perturbação num sistema com dois estados degenerados): Como exemplo consideramos o seguinte hamiltoniano,

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \Delta & \Omega \\ \Omega & \Delta \end{pmatrix}.$$

A solução exata dá os autovalores e os autovetores,

$$E_1 = \Delta + \Omega, \quad E_2 = \Delta - \Omega, \quad |\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Agora dividimos o hamiltoniano em uma parte não perturbada e uma perturbação

$$\hat{H} \equiv \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} = \begin{pmatrix} \Delta & 0 \\ 0 & \Delta \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \Omega & 0 \end{pmatrix}.$$

Obtemos em ordem zero,

$$E_1^{(0)} = \Delta = E_2^{(0)}, \quad |1\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix},$$

A aplicação da teoria de perturbação não-degenerada em primeira ordem daria,

$$\langle 1|\hat{H}^{(1)}|1\rangle = 0 = \langle 2|\hat{H}^{(1)}|2\rangle, \quad |\psi_1^{(1)}\rangle = |1\rangle \frac{\langle 1|\hat{H}^{(1)}|2\rangle}{E_1^{(0)} - E_2^{(0)}} \rightarrow \infty \leftarrow -|\psi_2^{(1)}\rangle.$$

Isto é, a correção da energia zera em primeira ordem enquanto a correção da função de onda diverge. Obviamente, a base $|\nu\rangle$ obtida pela diagonalização da matriz $\hat{H}^{(0)}$ não é adaptada ao cálculo dos elementos da matriz $\hat{H}^{(1)}$.

Agora, aplicando teoria de perturbação degenerada, obtemos pela determinante secular,

$$0 = \det \left[\langle \nu|\hat{H}^{(1)}|\mu\rangle - E_\mu^{(1)}\delta_{\mu,\nu} \right] = \det \begin{pmatrix} -E_\mu^{(1)} & \Omega \\ \Omega & -E_\mu^{(1)} \end{pmatrix} = (E_\mu^{(1)})^2 - \Omega^2,$$

os autovalores são $E_1^{(1)} = \Omega$ e $E_2^{(1)} = -\Omega$ permitindo estabelecer a equação secular,

$$\begin{aligned} c_{11} \left[E_1^{(1)} - \langle 1|\hat{H}^{(1)}|1\rangle \right] - c_{12} \langle 1|\hat{H}^{(1)}|2\rangle &= c_{11}[\Omega - 0] - c_{12}\Omega = 0 \\ -c_{21} \langle 2|\hat{H}^{(1)}|1\rangle + c_{22} \left[E_2^{(1)} - \langle 2|\hat{H}^{(1)}|2\rangle \right] &= -c_{21}\Omega + c_{22}[-\Omega - 0] = 0. \end{aligned}$$

Obtemos $c_{11} = c_{12}$ e $c_{21} = -c_{22}$ e com isso,

$$|\psi_1^{(0)}\rangle = \sum_\nu c_{1\nu}|\nu\rangle = c_{11}|1\rangle + c_{12}|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |\psi_2^{(0)}\rangle = c_{21}|1\rangle + c_{22}|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Assim, podemos verificar que as correções para as autoenergias,

$$E_1 = E_1^{(0)} + \langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_1^{(0)} \rangle = \Delta + \Omega \quad , \quad E_2 = E_2^{(0)} + \langle \psi_2^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_2^{(0)} \rangle = \Delta - \Omega \quad ,$$

coincidem com o cálculo exato feito no início. As autofunções $|\psi_1^{(0)}\rangle$ deveriam já estar corrigidas em primeira ordem, por isso,

$$|\psi_1^{(1)}\rangle = |\psi_1^{(0)}\rangle \frac{\langle \psi_1^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_2^{(0)} \rangle}{E_1 - E_2} = 0 = |\psi_2^{(1)}\rangle \quad .$$

No Exc. 4.6.1.8 estudamos um sistema de três níveis parcialmente degenerado e a quebra da degenerescência por uma perturbação. No Exc. 4.6.1.9 trataremos uma perturbação num poço com níveis de energia degenerados.

4.2 Método variacional

4.2.1 A fração de Rayleigh

Supondo que queremos calcular a energia do estado fundamental E_g de um sistema descrito por um hamiltoniano $\hat{H}$, mas não conhecemos a função de onda e não sabemos como resolver a equação de Schrödinger. Se pelo menos tivéssemos uma boa ideia da forma genérica da solução (gaussiano, sinusoidal,...), poderíamos fazer um chute com um parâmetro livre e otimizar o parâmetro minimizando a energia, que deve ser mínima para o estado fundamental. Isso é exatamente a ideia do *método variacional*. Nota bem que o método variacional só funciona com o estado fundamental.

Para qualquer função ψ sabemos que a *fração de Rayleigh* $\mathcal{E}$ satisfaz,

$$E_g \leq \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv \mathcal{E} \quad , \quad (4.26)$$

não só quando ψ é a função de um estado excitado, mas mesmo quando representa um chute (imperfeito) para o estado fundamental. Assumindo funções normalizadas podemos descartar o denominador $\langle \psi | \psi \rangle = 1$. Para verificar o teorema, expandimos a função ψ em auto-funções (desconhecidas) ortonormais, $|\psi\rangle = \sum_n c_n |\psi_n\rangle$. Como ψ está normalizada,

$$1 = \langle \psi | \psi \rangle = \sum_{m,n} \langle \psi_m | c_m^* c_n | \psi_n \rangle = \sum_n |c_n|^2 \quad . \quad (4.27)$$

Do mesmo jeito,

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \sum_{m,n} \langle \psi_m | c_m^* \hat{H} c_n | \psi_n \rangle = \sum_n E_n |c_n|^2 \quad . \quad (4.28)$$

Como o estado fundamental é aquele da energia mais baixa, $E_g \leq E_n$, demonstramos a relação (4.26)

$$E_g = E_g \sum_n |c_n|^2 \leq \sum_n E_n |c_n|^2 = \langle \hat{H} \rangle \quad . \quad (4.29)$$

Na prática, o chute ψ_α para o estado fundamental permite calcular uma energia que deve ser minimaliza por

$$\boxed{\frac{\partial \langle \psi_\alpha | \hat{H}_\alpha | \psi_\alpha \rangle}{\partial \alpha} = 0} \quad . \quad (4.30)$$

Nos Excs. 4.6.2.1 e 4.6.2.2 nós aproximaremos do estado fundamental, respectivamente, de um potencial quártico e de um oscilador harmônico tentando vários chutes e otimizando os seus parâmetros livres.

4.2.2 Método de Rayleigh-Ritz

Uma modificação do método variacional é o *método de Rayleigh-Ritz*. Aqui, em vez de utilizar uma função "chute", utilizamos uma combinação linear de auto-funções com coeficientes variáveis: $|\psi\rangle = \sum_k c_k |k\rangle$. Esses variáveis são então otimizadas para minimizar a fração de Rayleigh,

$$E_g \leq \frac{\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | \hat{H} | m \rangle}{\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | m \rangle} = \mathcal{E} , \quad (4.31)$$

onde supomos coeficientes e auto-funções reais. Para isso, as derivadas por todos os coeficientes devem desaparecer:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial c_q} &= \frac{\sum_k c_k \langle k | \hat{H} | q \rangle + \sum_m c_m \langle q | \hat{H} | m \rangle}{\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | m \rangle} - \frac{\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | \hat{H} | m \rangle (\sum_k c_k \langle k | q \rangle + \sum_m c_m \langle q | m \rangle)}{\left(\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | m \rangle \right)^2} \\ &= \frac{\sum_k c_k (\langle k | \hat{H} | q \rangle - \mathcal{E} \langle k | q \rangle) + \sum_m c_m (\langle q | \hat{H} | m \rangle - \mathcal{E} \langle q | m \rangle)}{\sum_{k,m} c_k c_m \langle k | m \rangle} = 0 , \end{aligned} \quad (4.32)$$

utilizando a definição de $\mathcal{E}$ (4.31). A equação está satisfeita quando o numerador desaparece:

$$0 = \sum_m c_m (\langle q | \hat{H} | m \rangle - \mathcal{E} \langle q | m \rangle) . \quad (4.33)$$

A condição para a existência de soluções é, que a determinante secular desaparece,

$$0 = \det(\langle q | \hat{H} | m \rangle - \mathcal{E} \langle q | m \rangle) . \quad (4.34)$$

A solução dessa equação leve até um conjunto de valores $\mathcal{E}$, e o valor mais baixo, $\mathcal{E}_{min}$, é a melhor aproximação para a energia do estado fundamental. Os coeficientes da função de onda são obtidos resolvendo a auto-equação (4.33) com $\mathcal{E}_{min}$.

No Exc. 4.6.2.3 usaremos o método de Rayleigh-Ritz para estimar o efeito da massa nuclear finita no átomo de hidrogênio sobre as níveis de energia. No Exc. 4.6.2.4 usaremos o método de Rayleigh-Ritz para encontrar o número máximo de átomos permitindo um condensado de Bose-Einstein estável feito de átomos com força interatômica atraente.

4.3 Aproximação WKB

A *aproximação WKB* (de Wentzel-Kramers-Brillouin) [8, 22, 37] é um método para encontrar soluções aproximadas para equações diferenciais lineares com coeficientes espacialmente variáveis. É tipicamente usada para cálculos em mecânica quântica em que a função de onda é reformulada como uma função exponencial, semi-classicamente expandida, e então a amplitude ou a fase é levada a mudar lentamente. No seguinte, apresentaremos a aproximação WKB aplicada a equação de Schrödinger e exemplificaremos-la em alguns sistemas canônicos.

4.3.1 Aproximação WKB aplicada a equação de Schrödinger

Partindo da equação de Schrödinger [16] independente do tempo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x) \psi(x) = E \psi(x) , \quad (4.35)$$

reescrevemos ela da seguinte maneira,

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = k(x)\psi(x) . \quad (4.36)$$

com $k(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]/\hbar^2}$. Por enquanto, nos restringiremos a energias $E > V(x)$. Nesse regime, em geral as funções de onda são funções complexas, assim podemos escrevê-la em coordenadas polares, contendo uma amplitude $A(x)$ e uma fase $\phi(x)$, ambos números reais:

$$\psi(x) = A(x)e^{i\phi(x)} . \quad (4.37)$$

Substituindo essa função na equação de Schrödinger obtemos um sistema de equações acoplados em termos de $A(x)$ e $\phi(x)$,

$$A'' = A[(\phi')^2 - k^2] \quad \text{e} \quad (A^2\phi')' = 0 . \quad (4.38)$$

As equações (4.39) e (4.37) são completamente equivalentes a equação de Schrödinger. A segunda Eq. (4.38) é de fácil solução,

$$A = \frac{C}{\sqrt{\phi'}} , \quad (4.39)$$

sendo C uma constante real. Não podemos dizer a mesma coisa sobre a resolução da primeira Eq. (4.38). Para resolvê-la vamos fazer a aproximação do método WKB, assumir que A varia lentamente, assim o termo $A'' \rightarrow 0$. Fazendo essa aproximação podemos reescrever a Eq. (4.39) da seguinte forma:

$$(\phi')^2 = k^2 . \quad (4.40)$$

Resolvendo esta última expressão obtemos duas soluções linearmente independentes, $\phi' = \pm k$. Assim obtemos a expressão para o $\phi(x)$:

$$\phi(x) = \pm \int k(x)dx . \quad (4.41)$$

Escrevemos essa integral indefinida porque o termo constante pode ser absorvido pela constante C . Por fim obtemos a expressão para a função de onda na aproximação WKB:

$$\boxed{\psi(x) = \frac{C}{\sqrt{|k(x)|}} e^{\pm \int |k(x)|dx}} . \quad (4.42)$$

Aqui, pegando o valor absoluto do vetor de onda, já generalizamos para o caso que a energia E da partícula seja menor que o potencial $V(x)$ (região classicamente proibida).

Exemplo 17 (Aproximação WKB): A aproximação WKB é um método semiclássico para a solução da equação de Schrödinger que não exige o potencial de ser uma perturbação de um problema solúvel. Em vez disso, ele só assume que certas quantidades clássicas tendo a dimensão da ação (energia por tempo) são muito maiores do que a constante de Planck. Fazendo o ansatz

$$\psi(x) = Ae^{iS(x)/\hbar} ,$$

na equação de Schrödinger unidimensional e independente do tempo, achamos,

$$-\frac{i\hbar}{2m}S''(x) + \frac{1}{2m}S'(x)^2 + V(x) - E = 0 .$$

Agora expandimos o expoente em ordens de $\hbar$,

$$S(x) = S_0(x) + \hbar S_1(x) + \frac{\hbar^2}{2} S_2(x) + \dots ,$$

e inserimos na equação de cima. Coletando as ordens em $\hbar$, achamos nas primeiras ordens,

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{2m} S_0'(x)^2 + V(x) - E \right] \hbar^0 &= 0 \\ \left[-\frac{i\hbar}{2m} S_0''(x) + \frac{1}{m} S_0'(x) S_1'(x) \right] \hbar^1 &= 0 \\ \left[\frac{1}{2m} S_1'(x)^2 - \frac{i}{2m} S_1''(x) \right] \hbar^2 &= 0 . \end{aligned}$$

A solução da equação de zero ordem, $S_0(x) = \pm \int^x \sqrt{2m[E - V(x')]} dx'$, dá

$$\psi(x) = A e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int^x \sqrt{2m[E - V(x')]} dx'} .$$

A aproximação WKB pode ser utilizada descrevendo potências (ou barreiras) contínuas por potenciais constantes por partes. A transmissão $|T|^2$ através destas partes pode ser obtido multiplicando as probabilidades de tunelamento individuais,

$$\ln |T|^2 \simeq -2 \int_{\text{barrier}} \kappa(x) dx ,$$

com $\kappa(x) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m[V(x) - E]}$.

4.3.2 Fórmulas de conexão

Agora vamos obter as formulas de conexão que interligam as soluções com E acima e abaixo de $V(x)$ nos pontos de retorno, justamente as regiões em que o WKB falha. Aplicaremos em um potencial confinante genérico ilustrado na Fig. 4.1.

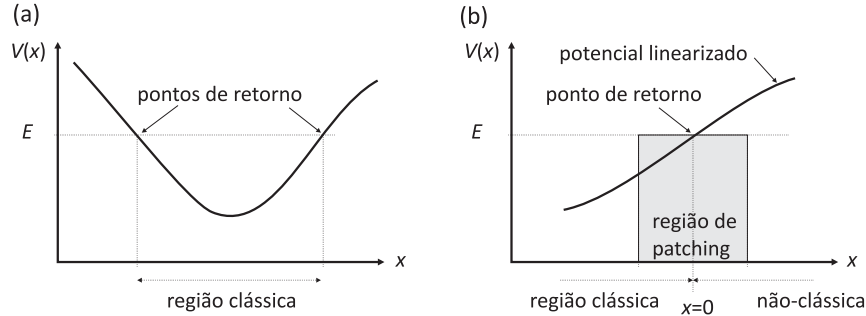


Figura 4.1: (a) Potencial no qual obteremos as formulas de conexão. (b) Ponto de retorno.

Comecemos por encontrar as fórmulas de conexão no ponto de retorno à direita [vide Fig. 4.1(a)]. Primeiro deslocamos o sistema de coordenadas de modo que o ponto de retorno coincide com o zero, conforme indicado na Fig. 4.1(b). As soluções WKB conforme visto anteriormente serão dadas pelas seguintes equações:

$$\psi(x) \approx \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{k(x)}} \left[B e^{i \int_x^0 k(x') dx'} + C e^{-i \int_x^0 k(x') dx'} \right] & \text{se } x \leq 0 \\ \frac{1}{\sqrt{k(x)}} D e^{-\int_0^x |k(x')| dx'} & \text{se } x \geq 0 \end{cases} . \quad (4.43)$$

Nas vizinhanças do ponto de retorno aproximamos o potencial por uma reta (expansão em série de Taylor até primeira ordem) com a seguinte dependência funcional,

$$V(x) \approx E + V'(0)x . \quad (4.44)$$

A equação de Schrödinger para este potencial adquire o seguinte formato,

$$\frac{d^2\psi_t}{dx^2} = \alpha^3 x \psi_t , \quad (4.45)$$

com $\alpha = [\frac{2m}{\hbar^2} V'(0)]^{1/3}$. Através da mudança de variável $z = \alpha x$, recaímos na equação de Airy

$$\frac{d^2\psi_t}{dz^2} = z \psi_t , \quad (4.46)$$

tendo como solução uma combinação linear entre as duas soluções da equação de Airy,

$$\psi_t(x) = a\text{Ai}(\alpha x) + b\text{Bi}(\alpha x) . \quad (4.47)$$

Agora vamos analisar as soluções WKB nas duas regiões ao redor do ponto de retorno. Na região classicamente proibida temos que $k(x) = \alpha^{3/2} \sqrt{-x}$, sendo assim $\int_0^x |k(x')| dx' = \frac{2}{3}(\alpha x)^{3/2}$. Assim, a solução WKB na região classicamente proibida nas proximidades do ponto de retorno será dada por:

$$\psi(x) \approx \frac{D}{\sqrt{\hbar} \alpha^{3/4} x^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}(\alpha x)^{3/2}} . \quad (4.48)$$

Usando as formas assintóticas das funções de Airy na solução (4.47) obtemos a seguinte expressão para $\psi_t(x)$,

$$\psi_p(x) \approx \frac{a}{2\sqrt{\pi}(\alpha x)^{1/4}} e^{-\frac{2}{3}(\alpha x)^{3/2}} + \frac{b}{\sqrt{\pi}(\alpha x)^{1/4}} e^{\frac{2}{3}(\alpha x)^{3/2}} , \quad (4.49)$$

que quando comparada com a equação (4.48) nos mostra que $a = \sqrt{\frac{4\pi}{\alpha\hbar}} D$ e $b = 0$. Repetindo os passos anteriores na região negativa vemos que a solução WKB em formas assintóticas das soluções de Airy para potencial aproximadamente linear adquire o seguinte formato (com $b = 0$):

$$\psi(x) \approx \frac{1}{\sqrt{\hbar} \alpha^{3/4} (-x)^{1/4}} \left[B e^{i\frac{2}{3}(-\alpha x)^{3/2}} + C e^{-i\frac{2}{3}(-\alpha x)^{3/2}} \right] , \quad (4.50)$$

e

$$\psi_p(x) \approx \frac{a}{\sqrt{\pi}(-\alpha x)^{1/4}} \frac{1}{2i} \left[e^{i\pi/4} e^{i\frac{2}{3}(-\alpha x)^{3/2}} - e^{-i\pi/4} e^{-i\frac{2}{3}(-\alpha x)^{3/2}} \right] . \quad (4.51)$$

Quando comparadas, $\frac{a}{2i\sqrt{\pi}} e^{i\pi/4} = \frac{B}{\sqrt{\hbar\alpha}}$ e $-\frac{a}{2i\sqrt{\pi}} e^{-i\pi/4} = \frac{C}{\sqrt{\hbar\alpha}}$. Em posse de todas essas informações podemos reescrever as soluções WKB para todas as posições no potencial, inclusive nos pontos de retorno (Note que fizemos um deslocamento do ponto de retorno para uma posição arbitrária x_2):

$$\psi(x) \approx \begin{cases} \frac{2D}{\sqrt{k(x)}} \sin \left[\int_x^{x_2} k(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] , & \text{se } x \leq x_2 \\ \frac{D}{\sqrt{k(x)}} e^{-\int_{x_2}^x |k(x')| dx'} , & \text{se } x \geq x_2 \end{cases} . \quad (4.52)$$

Repetindo o processo para um ponto de retorno decrescente [ponto de retorno esquerdo do potencial da Fig. 4.1(a)] obtemos a seguinte expressão:

$$\psi(x) \approx \begin{cases} \frac{D'}{\sqrt{k(x)}} e^{-\int_x^{x_1} |k(x')| dx'} , & \text{se } x \leq x_1 \\ \frac{2D'}{\sqrt{k(x)}} \sin \left[\int_{x_1}^x k(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] , & \text{se } x \geq x_1 \end{cases} . \quad (4.53)$$

Exemplo 18 (Oscilador harmônico): Agora aplicaremos o método WKB em um sistema bastante conhecido: o oscilador harmônico. Calcularemos seus níveis de energia e suas respectivas autofunções.

Auto-energias: Primeiramente note que para um potencial confinante, mais especificamente na região em que $E \geq V(x)$, temos a solução obtida utilizando-se o ponto de retorno à esquerda e à direita, essas duas soluções devem coincidir entre si, ou seja,

$$\frac{2D}{\sqrt{k(x)}} \sin \left[\int_x^{x_2} k(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right] \simeq \frac{2D'}{\sqrt{k(x)}} \sin \left[\int_{x_1}^x k(x') dx' + \frac{\pi}{4} \right],$$

e conseqüentemente os zeros dessas funções, assim o argumento desses senos tem que serem iguais a menos de um múltiplo de π ,

$$\begin{aligned} \int_x^{x_2} k dx' + \frac{\pi}{4} &= - \int_{x_1}^x k dx' - \frac{\pi}{4} + n\pi \\ \left(\int_{x_1}^x + \int_x^{x_2} \right) k dx' &= \left(n - \frac{1}{2} \right) \pi \\ \int_{x_1}^{x_2} k dx' &= \left(n - \frac{1}{2} \right) \pi, \end{aligned} \quad (4.54)$$

com $n = 1, 2, \dots$ (Note que $n \neq 0$, pois a integral (4.54) tem que ser maior que zero). Em posse dessas informações tomemos um potencial harmônico do tipo $V(x) = \frac{1}{2} \kappa x^2$. Neste caso, os pontos de retorno para uma dada energia E serão $-\sqrt{\frac{2E}{\kappa}}$ e $\sqrt{\frac{2E}{\kappa}}$. Para este potencial teremos que $k(x) = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - \frac{1}{2} \kappa x^2)}$. Calculando a integral de $k(x)$ entre esses dois pontos de retorno teremos,

$$\int_{x_1}^{x_2} k(x) dx = \frac{2m}{\hbar} \int_{-\sqrt{2E/\kappa}}^{\sqrt{2E/\kappa}} \sqrt{E - \frac{1}{2} \kappa x^2} dx = \pi E \frac{m}{\kappa} = \left(n - \frac{1}{2} \right) \pi \hbar,$$

isolando para E e tomando $\omega = \sqrt{\kappa/m}$ teremos,

$$E = \left(n - \frac{1}{2} \right) \hbar \omega,$$

com $n = 1, 2, \dots$, espectro exato do oscilador harmônico, mas isso é apenas uma coincidência.

Auto-estados: Agora calcularemos os autoestados do oscilador harmônico. As autofunções foram calculadas no computador mas não nos ateremos aos detalhes computacionais. O primeiro gráfico (Fig. 4.2) compara o primeiro estado excitado exato com aquele obtido utilizando-se do método WKB.

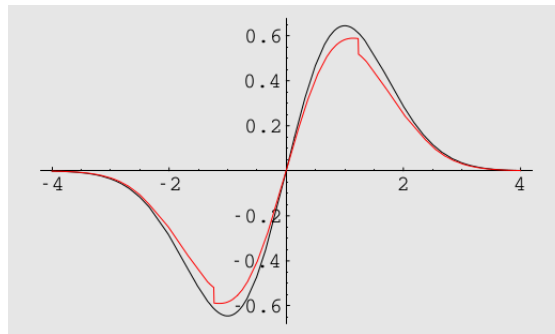


Figura 4.2: Primeiro estado excitado calculados exatamente e através da aproximação WKB.

Note que a aproximação WKB é muito boa em $x \rightarrow 0$ e $x \rightarrow \infty$, regiões em que a diferença

entre a energia do oscilador e o potencial são grandes ($E \gg V(x \rightarrow 0)$ e $E \ll V(x \rightarrow \infty)$), pois justo nesses domínios o comprimento de onda $\lambda(x)$ adquire os menores valores, pois é proporcional a $|1/\sqrt{E - V(x)}|$, assim a região espacial em que o potencial precisa ser praticamente constante é menor, fazendo com que a aproximação tenha seus resultados mais próximos do exato. Agora nas regiões intermediárias a diferença entre E e $V(x)$ começa a diminuir, locais em que a aproximação WKB adquire seus piores resultados.

Conforme aumentamos a energia do oscilador harmônico, a aproximação começa a se tornar cada vez melhor (pelo mesmo motivo apresentado no parágrafo anterior). No gráfico seguinte observamos tal efeito para $n = 10$.

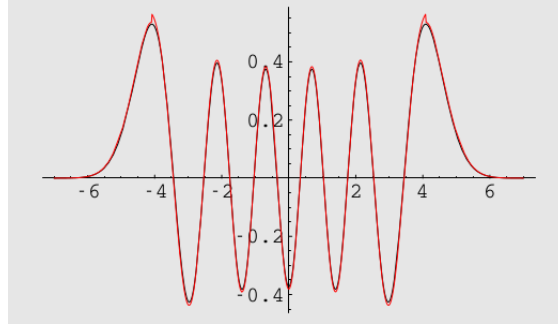


Figura 4.3: Estado $n = 10$ calculados exatamente e através da aproximação WKB.

Exemplo 19 (Átomo de hidrogênio): Autoenergias: Vamos repetir o procedimento executado para o átomo de hidrogênio. O potencial efetivo para o átomo de hidrogênio é dado por

$$V(x) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}.$$

Note que o método WKB para este caso obedece a relação (4.54), assim teremos,

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{r_2} p(r) dr &= \sqrt{2m} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2}} dr \\ &= \sqrt{-2mE} \int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{r} \sqrt{-r^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E} r + \frac{\hbar^2}{2mE} l(l+1)} dr. \end{aligned}$$

Note que $E < 0$. Vamos fazer a seguinte substituição para facilitar as manipulações algébricas,

$$B = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 E} \quad \text{e} \quad C = -\frac{\hbar^2}{2mE} l(l+1).$$

Os pontos de retorno r_1 e r_2 são dados pelas seguintes expressões,

$$r_1 = \frac{B - \sqrt{B^2 - 4C}}{2} \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{B + \sqrt{B^2 - 4C}}{2}.$$

Assim, retomando a integral teremos o seguinte:

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{r_2} p(r) dr &= \sqrt{-2mE} \int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{r} \sqrt{(r-r_1)(r_2-r)} dr = \sqrt{-2mE} \frac{\pi}{2} (\sqrt{r_2} - \sqrt{r_1})^2 \\ &= \sqrt{-2mE} \frac{\pi}{2} (r_1 + r_2 - 2r_1 r_2) = \sqrt{-2mE} \frac{\pi}{2} (B - 2\sqrt{C}) \\ &= \frac{\pi}{2} \left(-\frac{e^2 \sqrt{2m}}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{-E}} - 2\hbar \sqrt{l(l+1)} \right) = \left(n - \frac{1}{2} \right) \pi \hbar. \end{aligned}$$

Isolando E obtemos o espectro de energia do átomo de hidrogênio na aproximação WKB:

$$E = -\frac{m}{2\hbar} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{\left[n - 1/2 + l(l+1) \right]^2} = -\frac{13.6}{\left[n - 1/2 + l(l+1) \right]^2} eV .$$

Note que para altas energias ($n \gg l$), recuperamos a expressão de Bohr.

4.4 Perturbações temporais

Perturbações temporais tipicamente ocorrem quando subitamente ligamos um campo externo que influencia o movimento ou o spin das partículas, ou quando o campo varia com o tempo, por exemplo um campo eletromagnético. Vamos primeiro estudar um sistema de dois níveis sujeito a uma perturbação temporal.

4.4.1 Sistema de dois níveis

Escrevemos a perturbação

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}(t) . \quad (4.55)$$

Como no caso da perturbação estacionária, escrevemos as energias e auto-funções do sistema não-perturbado,

$$\hat{H}^{(0)}|n\rangle = E_n|n\rangle . \quad (4.56)$$

Lembrando que essa equação de Schrödinger estacionária foi obtida à partir da equação de Schrödinger dependente do tempo mediante um ansatz de separação (1.52), a evolução temporal dessas auto-funções é dada por,

$$|\psi_n^{(0)}(t)\rangle = |n\rangle e^{-iE_n t/\hbar} . \quad (4.57)$$

Para pequenas perturbações podemos esperar que o ansatz,

$$|\psi^{(1)}(t)\rangle = a_1(t)|\psi_1^{(0)}(t)\rangle + a_2(t)|\psi_2^{(0)}(t)\rangle , \quad (4.58)$$

é bom. Note, que não só as auto-funções oscilam, mas os coeficientes também dependem do tempo, pois a composição dos estados pode mudar. A probabilidade instantânea de encontrar o sistema no estado n é $|a_n(t)|^2$. Importando a combinação linear na equação de Schrödinger,

$$\left[\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)}(t) \right] |\psi^{(1)}(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi^{(1)}(t)\rangle , \quad (4.59)$$

achamos

$$\begin{aligned} & a_1 \hat{H}^{(0)}|\psi_1^{(0)}\rangle + a_2 \hat{H}^{(0)}|\psi_2^{(0)}\rangle + a_1 \hat{H}^{(1)}|\psi_1^{(0)}\rangle + a_2 \hat{H}^{(1)}|\psi_2^{(0)}\rangle \\ &= i\hbar \left[\frac{\partial a_1}{\partial t} |\psi_1^{(0)}\rangle + \frac{\partial a_2}{\partial t} |\psi_2^{(0)}\rangle + a_1 \frac{\partial |\psi_1^{(0)}\rangle}{\partial t} + a_2 \frac{\partial |\psi_2^{(0)}\rangle}{\partial t} \right] \\ \implies & a_1 \hat{H}^{(1)}|\psi_1^{(0)}\rangle + a_2 \hat{H}^{(1)}|\psi_2^{(0)}\rangle = i\hbar \dot{a}_1 |\psi_1^{(0)}\rangle + i\hbar \dot{a}_2 |\psi_2^{(0)}\rangle , \end{aligned} \quad (4.60)$$

pois os outros termos satisfazem a equação de Schrödinger de zero ordem. Substituindo pelas auto-funções estacionárias,

$$a_1 e^{-iE_1 t/\hbar} \hat{H}^{(1)}|1\rangle + a_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \hat{H}^{(1)}|2\rangle = i\hbar \dot{a}_1 e^{-iE_1 t/\hbar} |1\rangle + i\hbar \dot{a}_2 e^{-iE_2 t/\hbar} |2\rangle , \quad (4.61)$$

e multiplicando essa equação com $\langle 1|\times$ e $\langle 2|\times$, achamos com a abreviação $\hbar\omega_0 \equiv E_2 - E_1$,

$$i\hbar\dot{a}_1 = a_1\langle 1|\hat{H}^{(1)}|1\rangle + a_2e^{-i\omega_0 t}\langle 1|\hat{H}^{(1)}|2\rangle \quad \text{e} \quad i\hbar\dot{a}_2 = a_1e^{i\omega_0 t}\langle 2|\hat{H}^{(1)}|1\rangle + a_2\langle 2|\hat{H}^{(1)}|2\rangle. \quad (4.62)$$

Frequentemente, a perturbação só induz um acoplamento, mas não influencia as energias diretamente, $\langle n|\hat{H}^{(1)}|n\rangle = 0$,

$$\boxed{\dot{a}_1 = a_2\frac{e^{-i\omega_0 t}}{i\hbar}\langle 1|\hat{H}^{(1)}|2\rangle \quad \text{e} \quad \dot{a}_2 = a_1\frac{e^{i\omega_0 t}}{i\hbar}\langle 2|\hat{H}^{(1)}|1\rangle}. \quad (4.63)$$

Sem perturbação, $\langle m|\hat{H}^{(1)}|n\rangle = 0$, não se desenvolve uma dinâmica; as auto-funções evoluem independentemente.

Exemplo 20 (A formula de Rabi): Agora, uma perturbação seja de repente ligada no tempo $t = 0$, $\langle 1|\hat{H}^{(1)}|2\rangle \equiv \hbar\Omega \cdot \Theta(t)$. Com as equações de movimento podemos, começando com a situação inicial $a_1(0)$ e $a_2(0)$, calcular a evolução temporal,

$$\dot{a}_1 = -i\Omega a_2 e^{-i\omega_0 t} \quad \text{e} \quad \dot{a}_2 = -i\Omega^* a_1 e^{i\omega_0 t}.$$

Resolvemos esse sistema de equações diferenciais diferenciando uma e substituindo a outra,

$$\ddot{a}_2 = -i\dot{a}_1\Omega^* e^{i\omega_0 t} + \omega_0 a_1\Omega^* e^{i\omega_0 t} = -a_2|\Omega|^2 + i\omega_0\dot{a}_2.$$

Achamos soluções pelo ansatz $a_2 = e^{i\omega_0 t/2}(Ae^{iGt} + Be^{-iGt})$. A equação para a_2 dá,

$$\begin{aligned} & (iG + \tfrac{i}{2}\omega_0)^2 Ae^{iGt+i\omega_0 t/2} + (-iG + \tfrac{i}{2}\omega_0)^2 Be^{-iGt+i\omega_0 t/2} \\ &= -|\Omega|^2 (Ae^{iGt+i\omega_0 t/2} + Be^{-iGt+i\omega_0 t/2}) \\ &+ i\omega_0 \left[(iG + \tfrac{i}{2}\omega_0) Ae^{iGt+i\omega_0 t/2} + (-iG + \tfrac{i}{2}\omega_0) Be^{-iGt+i\omega_0 t/2} \right]. \end{aligned}$$

Separando as parte em A e em B obtemos duas equações com o mesmo resultado,

$$G^2 = |\Omega|^2 + \tfrac{1}{4}\omega_0^2.$$

Ω se chama *frequência de Rabi* e G e a *frequência generalizada de Rabi*. Utilizando as condições iniciais, $a_1(0) = 1$ e $a_2(0) = 0$, podemos fixar um dos coeficientes A e B , pois $a_2(0) = A + B = 0$,

$$a_2 = 2iAe^{i\omega_0 t/2} \sin Gt.$$

Importamos agora essa solução na a equação diferencial para a_1 ,

$$\dot{a}_1 = 2\Omega Ae^{-i\omega_0 t/2} \sin Gt.$$

A integral é

$$a_1(t) = \int_0^t 2\Omega Ae^{-i\omega_0 t'/2} \sin Gt' dt' = -\frac{2A}{\Omega^*} e^{-i\omega_0 t/2} (G \cos Gt + \tfrac{1}{2}i\omega_0 \sin Gt).$$

Utilizando a condição de normalização,

$$\begin{aligned} 1 &= |a_1|^2 + |a_2|^2 = \left| -\frac{2A}{\Omega^*} e^{-i\omega_0 t/2} (G \cos Gt + \tfrac{1}{2}i\omega_0 \sin Gt) \right|^2 + \left| 2iAe^{i\omega_0 t/2} \sin Gt \right|^2 \\ &= \frac{4A^2}{|\Omega|^2} (G^2 \cos^2 Gt + \tfrac{1}{4}\omega_0^2 \sin^2 Gt) + 4A^2 \sin^2 Gt = 4A^2 \frac{G^2}{|\Omega|^2}. \end{aligned}$$

Portanto, $A = |\Omega|/2G$. Em geral, podemos escolher Ω real, e a solução final fica

$$a_1(t) = -e^{-i\omega_0 t/2} \left(\cos Gt + \frac{i\omega_0}{2G} \sin Gt \right) \quad \text{e} \quad a_2(t) = \frac{i\Omega}{G} e^{i\omega_0 t/2} \sin Gt.$$

Quando as energias E_n são degeneradas, sob a influencia da perturbação, as populações do sistema oscilam com a frequência de Rabi Ω . Quando as energias são diferentes, a frequência de oscilação é maior, mas a amplitude diminui também. O estado inicialmente vazio nunca alcança a população 1. No Exc. 4.6.4.1 calculamos o tempo necessário para permitir à perturbação inverter a população de um estado de dois níveis.

4.4.2 Método de perturbação dependente do tempo

Agora vamos estudar sistemas com muitos níveis.

Na *teoria de perturbação dependente do tempo* (TPDT) separamos o hamiltoniano em uma parte estacionária e uma parte dependente do tempo,^{3,4}

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}(t) . \quad (4.64)$$

Como sempre, esse hamiltoniano satisfaz a equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle . \quad (4.65)$$

Agora fazemos uma transformação unitária para *imagem de interação* com $S(t) = e^{-i\hat{H}^{(0)}t/\hbar}$ substituindo $|\psi(t)\rangle \equiv S(t)|\phi(t)\rangle$ e $\hat{H}^{(1)}(t) \equiv S(t)\hat{W}(t)S^{-1}(t)$ na equação de Schrödinger. Esse procedimento remove a parte estacionária,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi(t)\rangle = \lambda \hat{W}(t) |\phi(t)\rangle . \quad (4.66)$$

Se W também seria independente do tempo, a solução seria simplesmente $|\phi(t)\rangle = e^{-i\hat{W}t/\hbar} |\phi(0)\rangle$. Senão, integramos a equação,

$$|\phi(t)\rangle = |\phi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}(\tau) |\phi(\tau)\rangle d\tau . \quad (4.67)$$

Substituindo $|\phi(\tau)\rangle$ by $|\phi(t)\rangle$ iteramos essa equação,

$$\begin{aligned} |\phi(t)\rangle &= |\phi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}(\tau_1) \left(|\phi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^{\tau_1} \hat{W}(\tau_2) |\phi(\tau_2)\rangle d\tau_2 \right) d\tau_1 \\ &= |\phi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}(\tau_1) d\tau_1 |\phi(0)\rangle + \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^2 \int_0^t \hat{W}(\tau_1) \int_0^{\tau_1} \hat{W}(\tau_2) |\phi(\tau_2)\rangle d\tau_2 d\tau_1 \\ &= \left[\sum_{n=1}^N \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^n \int_0^t \hat{W}(\tau_1) \int_0^{\tau_1} \hat{W}(\tau_2) \dots \int_0^{\tau_{n-1}} \hat{W}(\tau_n) d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_n \right] |\phi(0)\rangle + o(\lambda^{N+1}) . \end{aligned} \quad (4.68)$$

Para $N = 1$, obtemos a primeira ordem da série de perturbação⁵

$$|\phi(t)\rangle = \left(1 + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}(\tau) d\tau \right) |\phi(0)\rangle . \quad (4.69)$$

³Veja Becker-Sauter II, p.118ff e [33], p.104ff. Um tratamento alternativo se acha em [23], p.191ff ou em Blochinzew, p.332ff.

⁴Note, substituindo W por $\hat{H}^{(1)}$ a equação (4.66), $i\hbar \partial_t |\phi(t)\rangle = \hat{H}^{(1)}(t) |\phi(t)\rangle$, corresponde a uma aproximação perturbativa de primeira ordem, isto é, os autovalores da perturbação $\hat{H}^{(1)}$ são calculados com os autovetores do sistema não perturbado. Assim, em primeira ordem TPDT podemos substituir W por $\hat{H}^{(1)}$.

⁵Para as ordens elevados

$$|\phi(t)\rangle \approx \left[\sum_{n=1}^N \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \right)^n \left(\int_0^t \hat{W}(\tau) d\tau \right)^n \right] |\phi(0)\rangle = T \left[\exp \left(\frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \hat{W}(\tau) d\tau \right) \right] |\phi(0)\rangle .$$

Os estados estacionários do hamiltoniano não-perturbado sejam dados por $\hat{H}^{(0)}|f\rangle = E_f|f\rangle$. Agora, os estados perturbados são expandidos nessa base, $|\psi(t)\rangle = \sum_f |f\rangle a_f(t)$. Os coeficientes da expansão são,

$$\begin{aligned} a_f(t) &= \langle f|\psi(t)\rangle = \langle f|S(t)|\phi(0)\rangle \\ &= \langle f|S(t)|\phi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \langle f|S(t) \int_0^t \hat{W}(\tau)|\phi(0)\rangle d\tau \\ &= \langle f|\psi(0)\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \langle f| \int_0^t S(\tau) \hat{W}(\tau) S^{-1}(\tau) |\psi(0)\rangle d\tau . \end{aligned} \quad (4.70)$$

Agora, o sistema seja inicialmente no auto-estado $|\psi(0)\rangle = |i\rangle$. As amplitudes são então,

$$\begin{aligned} a_{i \rightarrow f}(t) &= \langle f|i\rangle + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t e^{iE_f\tau/\hbar} \langle f|\hat{W}(\tau)|i\rangle e^{-iE_i\tau/\hbar} d\tau \\ &= \delta_{if} + \frac{\lambda}{i\hbar} \int_0^t \langle f|\hat{W}(\tau)|i\rangle e^{i\omega_{if}\tau} d\tau . \end{aligned} \quad (4.71)$$

O potencial variável é considerado como uma perturbação, e uma variação do estado do sistema está observada. Como a energia não é conservada, $[\partial_t, \hat{H}(t)] \neq 0$, a dependência do tempo não é separável e o sistema troca energia com o potencial. Na teoria de perturbação de primeira ordem a gente só considera perturbações fracas, i.e. o estado inicial está gradualmente esvaziado, $a_{i \rightarrow i}(dt) \approx a_{i \rightarrow i}(0) = 1$. Para um estado inicialmente vazio o crescimento é obviamente considerável. Para $i \neq f$ temos

$$\boxed{da_{i \rightarrow f}(t) = a_{i \rightarrow f}(dt) - a_{i \rightarrow f}(0) = \frac{\lambda}{i\hbar} \langle f|\hat{W}(t)|i\rangle e^{i\omega_{if}t} dt} . \quad (4.72)$$

Essa formula é nada mais do que uma generalização da formula (4.63) obtida para um sistema de dois níveis assumindo que o estado inicial não se esvazia consideravelmente. No Exc. 4.6.4.2 calculamos a dinâmica de um oscilador harmônico perturbado por uma força decaindo.

4.4.3 Métodos numéricos

As softwares "Maple" ou "Matematica" são bem úteis para cálculos analíticos, isto é, multiplicar matrizes ou determinar autovalores. Para cálculos numéricos a software "Matlab" é mais adaptada. Por exemplo, a evolução temporal de uma equação de Schrödinger,

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi(0)\rangle , \quad (4.73)$$

pode ser calculada numa linha só usando a função Matlab "expm".

Quando o sistema varia com o tempo, $\hat{H}(t)$, podemos dividir o tempo em pequenas unidades dt e propagar a função de onda como,

$$|\psi(t+dt)\rangle = e^{-i\hat{H}(t)dt/\hbar} |\psi(t)\rangle \simeq |\psi(t)\rangle \left(1 - i\frac{\hat{H}}{\hbar} dt\right) , \quad (4.74)$$

e reinserir a solução continuamente. Esse *método de Newton* não converge rapidamente (dt deve ser escolhido suficientemente pequeno, quando $\hat{H}(t)$ varia rapidamente), mas existem outros métodos mais sofisticados como o *método de Runge-Kutta*.

Uma variação deste método é o método chamado de *steepest descent*. Este método é similar ao método de Newton Eq. (4.74), mas substituí o tempo dt por um tempo imaginário. Com

isso, a evolução temporal coerente da equação de Schrödinger é substituída por uma evolução dissipativa. A perda de energia leva o sistema automaticamente para o estado fundamental. O método também se aplica para equações mais complicadas do que a equação de Schrödinger, por exemplo, a *equação de Gross-Pitaevskii*⁶.

Um outro método numérico frequentemente utilizado na mecânica quântica é o método chamado de *simulações de Monte-Carlo da função de onda*. Este método simula trajetórias de sistemas quânticas tratando o ruído quântico intrínseco como processos aleatórios afetando a uniformidade da trajetória. A vantagem do método é que se aplica também para sistemas dissipativos.⁷

4.5 Transições

4.5.1 Taxas de transições

Para começar, consideramos uma perturbação $\hat{W}$ constante subitamente ligada em $t = 0$. Na imagem de Schrödinger podemos escrever

$$a_{i \rightarrow f}(t) = \delta_{if} + \frac{\lambda}{i\hbar} \langle f|W|i \rangle \int_0^t e^{i\omega_{if}\tau} d\tau = \delta_{if} + \frac{\lambda}{i\hbar} \langle f|W|i \rangle \frac{1 - e^{i\omega_{if}t}}{i\omega_{if}}. \quad (4.75)$$

Obtemos para $i \neq f$,

$$|a_{i \rightarrow f}(t)|^2 = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} |\langle f|W|i \rangle|^2 \frac{\sin^2(\omega_{if}t/2)}{(\omega_{if}/2)^2}. \quad (4.76)$$

Assim⁸

$$\frac{d}{dt} |a_{i \rightarrow f}(t)|^2 = \frac{\lambda^2}{\hbar^2} |\langle f|W|i \rangle|^2 \frac{\sin \omega_{if}t}{\omega_{if}/2} = \frac{2\pi\lambda^2}{\hbar^2} |\langle f|W|i \rangle|^2 \delta(\omega_f - \omega_i), \quad (4.77)$$

para $t \rightarrow \infty$ utilizando $\frac{\sin xt}{x} = \int_{-t}^t e^{ixt} dt \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 2\pi\delta(x)$.

A generalização dessa taxa de transições para todas ordens de perturbação é

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} = & \frac{2\pi\lambda^2}{\hbar^2} \sum_f \left| \langle f|W|i \rangle + \frac{\lambda}{\hbar} \sum_l \frac{\langle f|W|l \rangle \langle l|W|i \rangle}{\omega_i - \omega_l} + \dots \right. \\ & \left. + \frac{\lambda^n}{\hbar^n} \sum_{l_1, \dots, l_{n-1}} \frac{\langle f|W|l_1 \rangle \langle l_1| \dots | l_{n-1} \rangle \langle l_{n-1}|W|i \rangle}{(\omega_i - \omega_{l_1}) \dots (\omega_i - \omega_{l_{n-1}})} \right|^2 \delta(\omega_{if}), \end{aligned} \quad (4.78)$$

onde vários canais de decaimento f tenham sido considerados. No Exc. 4.6.5.1 estudaremos

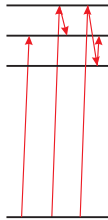


Figura 4.4: Visualização gráfica das várias ordens de transições.

⁶Vide a apostila do curso *Óptica Atômica* do mesmo autor.

⁷Vide a apostila do curso *Interação entre Luz e Matéria* do mesmo autor.

⁸Utilizamos as regras trigonométricas $\sin x = 2 \sin \frac{x}{2} \cos \frac{x}{2}$ e $\sin^2 x = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos 2x$.

como a velocidade de uma perturbação influencia a taxa de transição.

Em pratica, muitas vezes as mudanças que fazemos num sistema são lentas e os tempos das observações são longos, pois as frequências das transições são altas $\omega_{fi}/2\pi \simeq \text{THz}$. Uma análise temporal de $|a_{i \rightarrow f}(t)|^2$ para tempos intermediários mostre, que para variações lentas, $\gamma \ll \omega_{fi}$, o sistema se aproxima adiabaticamente da situação final. Para $\gamma \simeq \omega_{fi}$, o sistema recebe um choque e exibe transientes oscilantes. Para $\gamma > \omega_{fi}$, observamos oscilações violentas com a amplitude máxima.

4.5.2 Perturbações periódicas

Consideramos, agora, o caso de uma perturbação oscilatória, por exemplo um campo eletromagnético. Em princípio, o conhecimento das resposta do sistema para perturbações periódicas nós permite tratar perturbações arbitrárias, pois podemos expandir-lhes em séries de Fourier. Tratamos primeiro transições entre níveis discretos, antes de considerar estados incorporados em contínuos,

$$\hat{W}(t) = \begin{cases} 0 & \text{para } t < 0 \\ 2\hat{W}_0 \cos \omega t & \text{para } t \geq 0 \end{cases} . \quad (4.79)$$

A taxa de transição fica

$$a_{i \rightarrow f}(t) = \frac{\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle}{i\hbar} \int_0^t 2e^{i\omega_{fi}\tau} \cos \omega t d\tau = \frac{\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle}{i\hbar} \left[\frac{e^{i(\omega_{fi}+\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right] . \quad (4.80)$$

O primeiro termo sendo pequeno, desprezamos ele na *aproximação da onda rotativa* (rotating wave approximation, RWA). Obtemos,

$$|a_{i \rightarrow f}(t)|^2 = \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t}{\frac{1}{4}(\omega_{fi} - \omega)^2} . \quad (4.81)$$

Isso é o mesmo resultado como na formula de Rabi (4.88), só que a diferenca de energia entre os estados ω_{fi} é deslocada pela frequência da perturbação ω . A quantidade $\Delta_{fi} \equiv \omega - \omega_{fi}$ se chama dessintonia. A taxa de transição é máxima quando tem ressonância, isto é $\Delta_{fi} = 0$. Neste caso,

$$|a_{i \rightarrow f}(t)|^2 \longrightarrow \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{\hbar^2} t^2 . \quad (4.82)$$

Isso pode ser visto, expandindo o numerador numa serie de Taylor para pequenos $(\omega_{fi} - \omega)t$.

Note, que a probabilidade excede 1 para tempos longos, o que não pode ocorrer. De fato, a restrição para a primeira ordem na expansão de Taylor utilizada na derivação na última equação deixe de ser válida para tempos longos, quando $(\omega_{fi} - \omega)t > 1$, e precisamos tomar em conta ordens superiores.

4.5.2.1 Transições para níveis continuas

Quando o estado final fica dentro de um contínuo, a formula (4.81) deve ser generalizada. Com a *densidade dos estados* escrita na forma $\rho(E)$, onde $\rho(E)dE$ é o número de estados encontrados no intervalo de energias entre E e $E + dE$, a probabilidade de transição é

$$P_{i \rightarrow F}(t) = \int_{E_{min}}^{E_{max}} |a_{i \rightarrow f}(t)|^2 \rho(E_f) dE_f , \quad (4.83)$$

onde $E \in [E_{\min}, E_{\max}]$ é o regime de energias alcançável pela perturbação. Agora,

$$P_{i \rightarrow F}(t) = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 \frac{1}{2\hbar}(E_f - E_i)t}{\frac{1}{4\hbar^2}(E_f - E_i)^2} \rho(E_f) dE_f . \quad (4.84)$$

Com a substituição $x \equiv (E_f - E_i)/2\hbar$ escrevemos,

$$P_{i \rightarrow F}(t) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2 t^2}{\hbar^2} \frac{\sin^2 xt}{(xt)^2} \rho(x) dx . \quad (4.85)$$

Utilizando a representação da função δ , $\delta(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{t}{\pi} \text{sinc}^2 nx$, obtemos,

$$P_{i \rightarrow F}(t) = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2 t^2}{\hbar^2} \frac{\pi}{t} \delta(x) \rho(x) dx = \frac{\pi |\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2 t}{\hbar^2} \rho(x=0) . \quad (4.86)$$

A taxa de transição é,

$$\frac{dP_{i \rightarrow F}(t)}{dt} = \frac{\pi |\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{\hbar^2} \rho\left(\frac{E_f}{\hbar} = \frac{E_i}{\hbar}\right) , \quad (4.87)$$

ou,

$$\frac{dP_{i \rightarrow F}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) . \quad (4.88)$$

Essa expressão se chama *regra de ouro de Fermi*. No Exc. 4.6.5.2 calculamos o *efeito fotoelétrico*.

4.5.2.2 Distribuição continua de frequências

Para derivar a Eq. (4.81), consideramos perturbações com frequências de oscilação fixa. Para tratar distribuições de frequências $\varrho(\omega)$, devemos generalizar esta equação calculando o integral

$$\begin{aligned} |a_{i \rightarrow f}(t)|^2 &= \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{\hbar^2} \int \varrho(\omega) \frac{\sin^2 \frac{1}{2}(\omega_{fi} - \omega)t}{(\omega_{fi} - \omega)^2} d\omega \\ &\simeq \frac{|\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2}{2\hbar^2} t \varrho(\omega_{fi}) \int_{-\infty}^{\infty} \text{sinc}^2 x dx = \frac{\pi}{2\hbar^2} t |\langle f | \hat{W}_0 | i \rangle|^2 \varrho(\omega_{fi}) . \end{aligned} \quad (4.89)$$

A aproximação $\varrho(\omega) = \varrho(\omega_{fi})$ pode ser feita, se a largura da função sinc é muito mais fina do que a distribuição de frequência, o que é o caso para tempos suficientemente longos, $t \gg \pi/2\Delta_{fi}$.

A força da transição depende da forma da perturbação $\hat{W}$ e do jeito como ela acopla aos estados que ela está conectando. Na *aproximação dipolar*, que vale quando $\lambda \gg a_B$, a *transição elétrica dipolar* (notação $E1$) é descrita por,

$$\hat{W} = -e\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathcal{E} = -e\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathcal{E}_0 \cos \omega t , \quad (4.90)$$

mas também existem a *transição quadrupolar* (notação $E2$) e transições de ordem superior. Veremos depois, que transições espontâneas só acontecem por radiação dipolar. A matriz $\mathbf{D}_{fi} \equiv \langle f | e\hat{\mathbf{r}} | i \rangle$ se chama *matriz de transição dipolar*. Escolhendo uma polarização linear da luz como $\mathcal{E}_0 = \mathcal{E}_{z0}\hat{e}_z$, é suficiente calcular a projeção do momento dipolar sobre o eixo z escrevendo $\hat{z} = \hat{r} \cos \theta$, a matriz para uma transição $|n_i l_i m_i\rangle \rightarrow |n_f l_f m_f\rangle$ pode ser calculada por

$$\begin{aligned} D_{n_f l_f m_f; n_i l_i m_i}^z &= e \int R_{n_f l_f} Y_{l_f m_f} \hat{\mathbf{r}} R_{n_i l_i} Y_{l_i m_i} d^3 r \\ &= e \int_0^\infty R_{nl} r^3 R_{n'l'} dr \int_0^\pi P_l^m P_{l'}^{m'} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} e^{i(m-m')\phi} d\phi , \end{aligned} \quad (4.91)$$

O segundo integral desaparece, senão $l - l' = \pm 1$. O terceiro integral desaparece, senão $m - m' = 0, \pm 1$.

A taxa de *absorção* de um campo de luz é,

$$R_{i \rightarrow f} \equiv \frac{1}{3} \dot{P}_{i \rightarrow f} , \quad (4.92)$$

porque o vetor $\mathcal{E}$ pode ter qualquer polarização, mas só polarizações em direção da oscilação do momento dipolar contribuem. O resultado (4.89) é simétrico sobre intercâmbio dos estados iniciais e finais. Portanto, a taxa para o processo de *emissão induzida* de luz é a mesma,

$$R_{f \rightarrow i} = R_{i \rightarrow f} = \frac{\pi}{6\hbar^2} \mathcal{E}_0^2 |D_{fi}|^2 \varrho(\omega_{fi}) . \quad (4.93)$$

4.5.3 Radiação do corpo negro

Fazemos, agora, um passa por traz e calculamos a densidade dos estados de radiação numa caixa cúbica. A equação de onda para a radiação pode ser derivada dos equações de Maxwell da teoria eletromagnética, $(c^{-2} \partial^2 / \partial t^2 - k^2) \mathcal{E} = 0$. Para resolver essa equação inserimos o ansatz

$$\mathcal{E} \propto \sin(n_x \pi x / L) \sin(n_y \pi y / L) \sin(n_z \pi z / L) , \quad (4.94)$$

para obter

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 4L^2 / \lambda^2 . \quad (4.95)$$

O numero dos estados que podem ser colocados dentro de um raio de L/λ é

$$N = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{L/\lambda} dn_x dn_y dn_z = \int_0^{L/\lambda} 4\pi n^2 dn = \frac{4\pi L^3}{3\lambda^3} = \frac{L^3 \omega^3}{6\pi^2 c^3} . \quad (4.96)$$

Esse numero deve ser multiplicado com dois por causa da degenerescência das polarizações. Isso nos dá finalmente a densidade dos estados (normalizada pelo volume da caixa cúbica),

$$\varrho(\omega) = \frac{dN}{L^3 d\omega} = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} . \quad (4.97)$$

Na física clássica, os estados são povoados seguinte a *distribuição de Boltzmann*, $p_{bm}(E) = \frac{e^{-E/k_B T}}{k_B T}$. Em temperaturas baixas, estados com energia menor são favorecidos. O primeiro momento dessa distribuição é a energia média $\bar{E} = k_B T$ seguinte a lei de equipartição^{9,10}. A

⁹Classicamente, cada modo tem a mesma probabilidade.

¹⁰Para derivar a formula de Planck, consideramos estados térmicos, $p_n = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}}$, com a abreviação $U \equiv e^{-\hbar\omega/k_B T}$ usando a regra $\sum_{n=0}^\infty U^n = (1 - U)^{-1}$ achamos o numero médio

$$\bar{n} = \sum_n n p_n = (1 - U) \sum_n n U^n = (1 - U) U \frac{\partial}{\partial U} \sum_n U^n = \frac{U}{1 - U} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} .$$

A energia média é, com a hipótese que a energia é quantizada, $E_n = n\hbar\omega$,

$$\bar{E} = \sum_n E_n p_n = \sum_n n\hbar\omega e^{-n\hbar\omega/k_B T} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} .$$

A probabilidade de ocupação do estado n é

$$p_n = (1 - U) U^n = \frac{\bar{n}^n}{(1 + \bar{n})^{1+n}} .$$

distribuição dos estados multiplicado com a energia média dá a lei de Rayleigh-Jeans,

$$\mathcal{J}(\omega) = \bar{E}\varrho(\nu) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T . \quad (4.98)$$

O problema dessa lei é que ela prevê uma catástrofe UV. Isso motivou Planck tentar outra formula,

$$\mathcal{J}(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} . \quad (4.99)$$

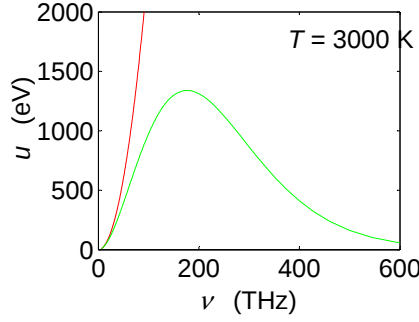


Figura 4.5: Curvas de Rayleigh-Jeans e de Einstein.

4.5.4 Probabilidades de transições de Einstein

Considerando o problema da transferência de energia entre o campo eletromagnético e uma amostra de átomos em equilíbrio térmico, Einstein chegou à conclusão que a regra de ouro de Fermi descreve corretamente a absorção mas não contém todas contribuições a emissão.

Como $\mathcal{E}^2 \propto I$, a perturbação é proporcional á intensidade e a densidade de energia de radiação monocromática. Esta é

$$u(\omega) = \frac{1}{2}\epsilon_0 \mathcal{E}_0^2(\omega) . \quad (4.100)$$

Para radiação não monocromática, precisamos multiplicar isso com a densidade dos estados $\rho(\omega)$ para obter a densidade espectral de energia,

$$\mathcal{J}(\omega) = u(\omega)\varrho(\omega) . \quad (4.101)$$

Podemos utilizar essa densidade espectral de energia para reescrever as taxas de absorção e emissão (4.93),

$$R_{f \rightarrow i} = \frac{\pi}{6\hbar^2} \frac{\mathcal{J}(\omega_{fi})}{\frac{1}{2}\epsilon_0 \mathcal{E}_0^2} \mathcal{E}_0^2 |D_{fi}|^2 = R_{i \rightarrow f} = \frac{\pi}{3\hbar^2 \epsilon_0} \mathcal{J}(\omega_{fi}) |D_{fi}|^2 , \quad (4.102)$$

onde $\mathcal{J}$ é dado pela formula de Planck (4.99).

Até agora, estamos assumindo, que as populações dos estados estão inicialmente $N_i = N_f = 1$. Mas isso não é verdade, pois a população dos níveis de energia de um sistema em equilíbrio térmico é dada pela *lei de Boltzmann*,

$$N_i > N_f = N_i e^{-\hbar\omega_{fi}/k_B T} . \quad (4.103)$$

Sabemos como a luz pode induzir transições para cima ou para baixo. Mas o que acontece com átomos excitados sem luz injetada? Seguindo o raciocínio de Einstein, supomos que dentro de

um corpo negro tem átomos em dois estados possíveis i e k (seja $E_i < E_f$) em equilíbrio térmico com a radiação. A taxa de absorção $i \rightarrow f$ é proporcional á população inicial N_i e a densidade de energia espectral $\mathcal{J}$,

$$R_{i \rightarrow f} = B_{if} N_i \mathcal{J}(\omega_{fi}) , \quad (4.104)$$

onde B_{if} é uma constante, que depende das particularidades da transição atômica. A taxa de emissão induzida é

$$R_{f \rightarrow i} = B_{fi} N_f \mathcal{J}(\omega_{fi}) , \quad (4.105)$$

onde $B_{fi} = B_{if}$. Como no equilíbrio térmico N_f e N_i são relacionados pela lei de Boltzmann (4.103), para garantir uma situação estacionaria, devemos postular um processo de emissão espontânea, $\mathcal{S}_{f \rightarrow i}$, que não depende do campo da luz. Assim,

$$\begin{aligned} R_{i \rightarrow f} &= R_{f \rightarrow i} + \mathcal{S}_{f \rightarrow i} \\ B_{if} N_i \mathcal{J}(\omega_{fi}) &= B_{fi} N_f \mathcal{J}(\omega_{fi}) + A_{fi} N_f . \end{aligned} \quad (4.106)$$

Portanto,

$$\mathcal{J}(\omega_{fi}) = \frac{A_{fi}}{B_{fi}} \frac{N_f}{N_i - N_f} = \frac{A_{fi}}{B_{fi}} \frac{1}{e^{\hbar\omega_{fi}/k_B T} - 1} . \quad (4.107)$$

Essa formula podemos agora comparar com a formula (4.99) e determinar os *coeficientes de Einstein*,

$$\frac{A_{fi}}{B_{fi}} = \frac{\hbar\omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3} . \quad (4.108)$$

A taxa de emissão espontânea está agora,

$$\mathcal{S}_{f \rightarrow i} = A_{fi} N_f = \frac{\hbar\omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3} B_{if} N_f = \frac{\hbar\omega_{fi}^3}{\pi^2 c^3} \frac{R_{i \rightarrow f}}{\mathcal{J}(\omega_{fi})} = \frac{\omega_{fi}^3}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} |D_{fi}|^2 . \quad (4.109)$$

4.5.5 Largura natural de uma transição

Seja $\Gamma \equiv \sum_i \mathcal{S}_{f \rightarrow i}$ a taxa de decaimento espontâneo do estado f . Isso significa, que a sua população vai diminuindo,

$$\dot{N}_f = -\Gamma N_f . \quad (4.110)$$

Como $N_f = \langle \psi_f | \psi_f \rangle$, temos $|\psi_f(t)\rangle = |\psi_f(0)\rangle e^{i\omega_{fi}t - \Gamma t/2}$. A transformada de Fourier é,

$$\begin{aligned} |\xi(\omega)\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty |\psi_f(t)\rangle e^{-i\omega t} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{i\omega_{fi}t - i\omega t - \Gamma t/2} dt |\psi_0(t)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t - \Gamma t/2} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega) - \Gamma/2} |\psi_0(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{i(\omega - \omega_{fi}) + \Gamma/2} |\psi_0(t)\rangle . \end{aligned} \quad (4.111)$$

O espectro,

$$|\xi(\omega)|^2 = \frac{1}{2\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_{fi})^2 - \Gamma^2/4} , \quad (4.112)$$

é uma distribuição de Lorentz. Note, que a largura natural pode ser escondida por efeitos de alargamento de linha, como o efeito Doppler ou colisões entre átomos.

4.6 Exercícios

4.6.1 Perturbações estacionárias

4.6.1.1 Ex: Poço unidimensional com deformação central

Considere um poço de potencial unidimensional entre $-L/2$ e $L/2$ com paredes infinitas. No centro do poço seja uma pequena perturbação

$$H^{(1)} = \begin{cases} \varepsilon & \text{para } -\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2} \\ 0 & \text{fora dessa região.} \end{cases}$$

Calcule a correção para a energia em primeira ordem e discuta os limites $a \ll L$ e $a \rightarrow L$.

4.6.1.2 Ex: Perturbação

Demonstre que o produto escalar $\langle \psi_n^{(0)} | \psi_n^{(1)} \rangle$ (da correção de primeira ordem ao estado do sistema "perturbado" com o n -ésimo estado do hamiltoniano livre), anula-se quando impomos que o estado "perturbado" $|\psi(\lambda)\rangle$ seja normalizado e que o produto $\langle \psi_n^{(0)} | \psi(\lambda) \rangle$ seja real.¹¹

4.6.1.3 Ex: Núcleo estendido

A expressão $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$ para a energia potencial de um elétron no átomo de hidrogênio implica, que o núcleo (o próton) seja tratado partícula puntiforme. Agora supõe que, em contrário, a carga do próton $+e$ seja distribuída uniformemente sobre uma esfera de raio $R = 10^{-13}$ cm.

- Dá o potencial modificado V_m , que corresponde a esta distribuição da carga nuclear.
- Supõe que a função de onda do átomo de hidrogênio não muda muito devido ao potencial modificado. Calcule na ordem mais baixa em R/a_B o deslocamento de energia média $\langle \Delta V \rangle$ para os estados $(n=1, l=0, m=0)$. Como será em comparação o deslocamento de energia para os estados $(n=2, l=0, m=0)$ e $(n=2, l=1, m=0)$?
- Calcule na mesma maneira $\langle \Delta V \rangle$ para hidrogênio muônico no estado fundamental.

4.6.1.4 Ex: Perturbação de sistema de dois níveis

Consideramos um sistema de dois níveis. Sem perturbação o sistema teria o hamiltoniano $H^{(0)}$, as autoenergias $E_{1,2}^{(0)}$ e as autofunções $\psi_{1,2}^{(0)}$. Agora ligamos uma perturbação estacionária da forma $H^{(1)} = \epsilon(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|)$.

- Calcule as autoenergias resolvendo diretamente a equação de Schrödinger perturbada.
- Calcule as energias perturbadas usando TPIT e compare com o cálculo exato das autoenergias.
- Calcule os autoestados resolvendo diretamente a equação de Schrödinger perturbada.
- Calcule os estados perturbados usando TPIT e compare com o cálculo exato das autofunções.

4.6.1.5 Ex: Efeito Stark para um elétron numa caixa

Considere um elétron numa "caixa unidimensional", isto é, num poço no intervalo $x \in [0, a]$ delimitado por paredes infinitas. Quando um campo elétrico uniforme $\mathcal{E}$ é ligado também na direção x , o elétron experimenta uma força igual a $-e\mathcal{E}$, sendo $-e$ a carga do elétron, de forma que a energia potencial no interior da caixa torna-se $e\mathcal{E}x$.

¹¹Veja [10], Cap XI, A-2.

- a. Qual a energia do estado fundamental do elétron (em aproximação de primeira ordem)? Podemos assumir que $e\mathcal{E}a$ seja muito menor que a energia do estado fundamental do elétron na caixa, na ausência do campo elétrico.
- b. Utilize a TPID em primeira ordem para obter uma aproximação para a função de onda do estado fundamental, calculando o primeiro termo da correção.

4.6.1.6 Ex: Sistema de três níveis perturbados até segunda ordem TPIT

Considere o seguinte hamiltoniano perturbado:

$$H = H_0 + H_\lambda = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & 0 \\ 0 & E_2 & 0 \\ 0 & 0 & E_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \lambda & 0 \\ \lambda & 0 & \lambda \\ 0 & \lambda & 0 \end{pmatrix}.$$

- a. Determine os autovalores e as autofunções perturbados em primeira ordem TPIT.
- b. Determine os autovalores em segunda ordem TPIT.

4.6.1.7 Ex: Efeito Stark para uma carga num oscilador harmônico

Considere um oscilador harmônico carregado, imerso num campo elétrico uniforme $\mathcal{E}$, descrito pelo hamiltoniano $H^{(1)} = H + e\mathcal{E}x$, sendo $H = p^2/2m + m\omega^2 x^2/2$ o hamiltoniano do oscilador unidimensional livre, e e a carga do oscilador.

- a. Obtenha, via TPIT, as auto-energias (correções de primeira a segunda ordem). Compare os resultados obtidos via TPIT com os analíticos.¹²
- b. Mesma coisa com uma perturbação da forma $\rho m\omega^2 x^2/2$.
- c. Mesma coisa com uma perturbação $\sigma\hbar\omega x^3$.

4.6.1.8 Ex: Sistema de três níveis com degenerescência

Considere seguinte o hamiltoniano $\hat{H}^{(0)}$ e sua perturbação $\hat{H}^{(1)}$

$$\hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} = \begin{pmatrix} \Delta & 0 & 0 \\ 0 & \Delta & 0 \\ 0 & 0 & \Delta' \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & \Omega & 0 \\ \Omega & 0 & \Omega \\ 0 & \Omega & 0 \end{pmatrix}.$$

Calcule as correções para os autovalores e autofunções até primeira ordem.

4.6.1.9 Ex: Perturbação num poço 3D com degenerescência

Seja uma partícula confinada á um poço cúbico tri-dimensional e infinito, descrito pela energia potencial $V(x, y, z) = 0$ para $0 < x < a$, $0 < y < a$ e $0 < z < a$ e $V(x, y, z) = \infty$ além da região acima definida. Sabemos que os estados estacionários da partícula são $\Psi_{n_x, n_y, n_z}^{(0)}(x, y, z) = \left(\frac{2}{a}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{n_x\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n_y\pi}{a}y\right) \sin\left(\frac{n_z\pi}{a}z\right)$, sendo n_x, n_y, n_z inteiros positivos. As energias associadas são $E_{n_x, n_y, n_z}^{(0)} = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$. Note que o estado fundamental não é degenerado enquanto o primeiro estado excitado é três vezes degenerado. Considere que a partícula nesta caixa seja submetida a uma perturbação da forma $H^{(1)} = V_0$ para $0 < x < a/2$ e $0 < y < a/2$ e $H^{(1)} = 0$ além da região acima definida.

- a. Obtenha a correção de primeira ordem da energia do estado fundamental.

¹²Veja [10], Complemento A.XI.

b. Obtenha a correção de primeira ordem para a energia (degenerada) do primeiro estado excitado, além da *base ótima* (que decorre das combinações lineares dos estados degenerados) que mais se aproxima dos estados perturbados.

4.6.2 Método variacional

4.6.2.1 Ex: Método variacional aplicado um potencial quártico

Determine a energia do estado fundamental do potencial quártico $V(x) = bx^4$ fazendo o ansatz variacional $\psi_\alpha(x) = (\alpha/\pi)^{1/4}e^{-\alpha x^2/2}$. Formulário:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \quad , \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} \quad , \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{3}{4}\sqrt{\pi}$$

4.6.2.2 Ex: Método variacional aplicado ao oscilador harmônico

Obtenha, através do método variacional, a energia do estado fundamental do oscilador harmônico unidimensional, descrito pelo hamiltoniano $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$, e a correspondente função de onda, a partir das funções tentativas

- $\psi(x) = Ae^{-\alpha x^2}$ sendo α uma constante;
- $\psi(x) = A/(x^2 + \beta^2)$ sendo β uma constante;
- $\psi(x) = A \cos(\pi x/a)$ entre os limites $\pm a/2$ sendo a uma constante.

4.6.2.3 Ex: Efeito da massa nuclear finita no hidrogênio por Rayleigh-Ritz

Use o método de Rayleigh-Ritz para estimar o efeito da massa finita do núcleo do átomo de hidrogênio. Para isso, calcule a energia do estado fundamental utilizando o hamiltoniano exato, mas uma base de funções de onda assumindo um núcleo infinitivamente pesado. Somente toma em conta os estados ψ_{100} e ψ_{200} .

4.6.2.4 Ex: Colapso de um condensado com interação atrativa

Um condensado de Bose-Einstein de ^7Li pode se tornar instável devido a força interatômica atrativa, o comprimento de espalhamento sendo $a_s = -27.3a_B$. Considere o hamiltoniano de Gross-Pitaevskii radial derivado no Exc. 3.4.1.2 com um potencial externo harmônico com a frequência de oscilação $\omega_{trp}/(2\pi) = 50$ Hz. Usando o método variacional determine o número máximo de átomos permitindo um condensado estável. (Note que a condição de minimização derivada precisa ser avaliada numericamente.)

4.6.3 Aproximação WKB

4.6.3.1 Ex:

Use a aproximação WKB para calcular os níveis energéticos do átomo de hidrogênio.

4.6.4 Perturbações temporais

4.6.4.1 Ex: Oscilação de Rabi

A população seja inicialmente no estado $|1\rangle$. Qual deve ser a duração da perturbação para deixar um sistema degenerado no estado $|2\rangle$?

4.6.4.2 Ex: Oscilador harmônico perturbado

Considere o oscilador harmônico (OH) unidimensional inicialmente preparado ($t = -\infty$) no estado fundamental $|0\rangle$ do hamiltoniano não perturbado $H^{(0)} = \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}$, tal que $H^{(0)}|n\rangle = E_n|n\rangle$ com $E_n = n\hbar\omega$.

a. Através da expressão, $a_f(t) \approx \frac{1}{i\hbar} \int_{t_i}^{t_f} W_{fi} e^{i\omega_{fi}t} dt$, e do hamiltoniano perturbativo $W(t) = -e\mathcal{E}xe^{-t^2/\tau^2}$ (x é o operador posição do OH), aplicado entre $t = -\infty$ e $t = +\infty$, calcule a probabilidade de que o sistema esteja no estado excitado $|n\rangle$, especificando n , em $t = +\infty$. Analise o resultado.

b. Faça o mesmo para uma perturbação da forma $W(t) = \Lambda x^2 e^{-t^2/\tau^2}$.

4.6.5 Transições

4.6.5.1 Ex: Impacto da velocidade de uma perturbação

Aqui consideramos uma variação lenta,

$$\hat{W}(t) = \begin{cases} 0 & \text{para } t < 0 \\ W_0(1 - e^{-\gamma t}) & \text{para } t \geq 0 \end{cases},$$

com $\gamma \ll \omega_{fi}$. Calcule a taxa de transição para tempos longos, $t \gg \gamma^{-1}$.

4.6.5.2 Ex: Efeito fotoelétrico

Um átomo de hidrogênio no estado fundamental $1s$ é colocado num campo elétrico $\vec{\mathcal{E}}(t) = \vec{\mathcal{E}}_0 \cos \omega t$, tal que $W(t) = -e\mathbf{r} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) = W_0 e^{-i\omega t} + W_0^\dagger e^{i\omega t}$ com $W_0 = e\mathbf{r} \cdot \vec{\mathcal{E}}_0/2$. Encontre, via regra de ouro de Fermi,

$$R = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|W(t)|i\rangle|^2 \rho(E_f - E_i \mp \hbar\omega),$$

utilizando a densidade de estados $\rho(E_k)dE_k = V/(2\pi)^3 k^2 dk d\Omega$, a probabilidade por unidade de tempo para que o átomo seja ionizado, excitando-se do estado fundamental $\psi_{100}(\mathbf{r}) = e^{-r/a_B}/(\pi a_B^3)^{1/2}$ para o estado descrito pela onda plana $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}/V^{1/2}$. Simplifique o cálculo supondo $\vec{\mathcal{E}}_0 = \mathcal{E}_0 \hat{\mathbf{e}}_z$ e $\mathbf{k} = k \hat{\mathbf{e}}_z$.

Capítulo 5

O spin do elétron

A estrutura energética do hidrogênio calculada pelo modelo de Bohr à partir do hamiltoniano não relativístico concorda muito bem com as medidas experimentais. No entanto, em experiências de alta resolução foram observados finos desvios como deslocamentos de energia e desdobramentos das linhas espectrais chamadas de *estrutura fina*, que não eram previstos pela teoria. Isso sugere, que existem efeitos adicionais fracos, que não afetam fortemente a posição das linhas espectrais, mas levantam a degenerescência energética a respeito do número quântico orbital ℓ : $E = E_{n,\ell}$.

Como explicação possível temos o fato que os elétrons apresentam massa e momento relativísticos. Para estimar a relevância das correções relativísticas estimamos a velocidade do elétron no estados fundamental do hidrogênio dado por $E_1 = -\hbar^2/2m_e a_B^2$. Usando as definições do raio de Bohr, $a_B = 4\pi\epsilon_0\hbar^2/(m_e e^2)$, e da *constante da estrutura fina*

$$\alpha \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \simeq \frac{1}{137} , \quad (5.1)$$

obtemos,

$$v = \sqrt{\frac{2E_1}{m_e}} = \frac{\hbar}{m_e a_B} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} = \alpha c , \quad (5.2)$$

o que mostra, que a velocidade do elétron é muito alta e que efeitos relativísticos podem ser *não negligenciáveis*.

5.1 Tratamento relativístico do hidrogênio

5.1.1 A equação de Klein-Gordon para bosons

A equação de Schrödinger para uma partícula livre baseia-se na relação de dispersão energia-momento não-relativística,

$$E = \frac{p^2}{2m_0} . \quad (5.3)$$

e as definições dos operadores quânticos de energia e momento,

$$E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \text{e} \quad \mathbf{p} = -i\hbar \nabla . \quad (5.4)$$

Como já discutido na Sec. 1.1.2 podemos, para encontrar uma equação de onda relativística, tentar como abordagem a inserção dos operadores quânticos na relação de dispersão energia-momento relativística ¹.

$$E^2 = c^2 p^2 + m_0^2 c^4 . \quad (5.5)$$

¹Usando a notação covariante com $p_\mu \equiv (E/c, \mathbf{p})$: $p_\mu p^\mu = E^2/c^2 - p^2 = m_0^2 c^2$ é uma invariante de Lorentz.

Obtemos,

$$\left[\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \nabla^2 + \left(\frac{m_0 c^2}{\hbar} \right)^2 \right] \psi = 0 . \quad (5.6)$$

Esta é a *equação de Klein-Gordon*. A solução estacionária desta equação é,

$$\psi = \psi_0 \frac{1}{r} e^{-2\pi r/\lambda_C} , \quad (5.7)$$

onde $\lambda_C = h/m_0 c$ é *comprimento de onda de Compton*. Mostramos isso no Exc. 5.4.1.1. Por exemplo, no caso de partículas bosônicas pesadas, como um campo de mésons π , ψ é o *potencial de Yukawa*.

No quadro do *modelo padrão*, acredita-se que a matéria é composta de dois tipos fundamentais de partículas, bósons e férmions. Bósons são trocadas entre férmions transmitindo a interação entre eles. Exemplos típicos são dois elétrons cuja interação de Coulomb é mediada pela troca de fótons. Bósons obedecem à equação de Klein-Gordon, férmions à equação de Dirac derivada na seção seguinte.

5.1.2 A equação de Dirac para fermions

Em 1928 Paul Dirac, na idade de 26 anos, desenvolveu uma abordagem para uma equação de onda relativística diferente da equação de Klein-Gordon. Motivado pela observação que o fóton, sendo a partícula relativística *par excellence*, obedece uma relação energia-momento linear da forma $\omega = ck$, ele tentou derivar uma relação de dispersão linear em E e p para partículas pesadas pelo ansatz:

$$E = \alpha_0 m_0 c^2 + \alpha_1 c p_x + \alpha_2 c p_y + \alpha_3 c p_z . \quad (5.8)$$

Ao substituir energia e momento pelos respectivos operadores obtêm-se ²:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \phi = \alpha_0 m_0 c^2 \phi - i\hbar \left(\alpha_1 \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial}{\partial z} \right) \phi . \quad (5.9)$$

Devemos garantir que a condição de energia-momento relativista (5.5) seja satisfeita.

Exemplo 21 (Derivação da equação de Dirac): Tomando o quadrado do lado direito da equação (5.9),

$$\begin{aligned} & [\alpha_0 m_0 c^2 - i\hbar(\alpha_1 \partial_x + \alpha_2 \partial_y + \alpha_3 \partial_z)] [\alpha_0 m_0 c^2 - i\hbar(\alpha_1 \partial_x + \alpha_2 \partial_y + \alpha_3 \partial_z)] \\ &= m_0^2 c^4 \alpha_0^2 + i\hbar m_0 c^2 [(\alpha_0 \alpha_1 + \alpha_1 \alpha_0) \partial_x + (\alpha_0 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_0) \partial_y + (\alpha_0 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_0) \partial_z] \\ &\quad - c^2 \hbar^2 [\alpha_1^2 \partial_x^2 + \alpha_2^2 \partial_y^2 + \alpha_3^2 \partial_z^2] \\ &\quad - c^2 \hbar^2 [(\alpha_1 \alpha_2 \partial_x \partial_y + \alpha_2 \alpha_1 \partial_y \partial_x) + (\alpha_2 \alpha_3 \partial_y \partial_z + \alpha_3 \alpha_2 \partial_z \partial_y) + (\alpha_3 \alpha_1 \partial_z \partial_x + \alpha_1 \alpha_3 \partial_x \partial_z)] . \end{aligned}$$

Para essa expressão ser igual à condição de energia-momento relativista (5.5),

$$m_0^2 c^4 - c^2 \hbar^2 [\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2] ,$$

precisamos postular para todos os $i = 0, \dots, 4$,

$$\alpha_i \cdot \alpha_j + \alpha_j \cdot \alpha_i = 2\delta_{ij} .$$

²Introduzindo a abreviação $\partial_k \equiv \frac{\partial}{\partial x_k}$

Obviamente, a condição

$$[\alpha_i, \alpha_j]_+ = 2\delta_{ij} \quad (5.10)$$

não pode ser satisfeita se os α_i são números. A ideia de Dirac era interpretar as variáveis α_i como matrizes. Estas matrizes agem como operadores sobre estados apropriados, que não são mais funções de onda escalares mas vetores. Cada componente do vetor é uma função de onda no sentido usual. O espaço de Hilbert é estendido para ficar o espaço de produto das funções de onda espaciais habituais e um espaço vectorial de dimensão finita.

Exemplo 22 (Cálculo com matrizes de operadores): Para dar uma ideia como a álgebra funciona consideramos um exemplo arbitrário. Como operador escolhemos o produto,

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x}$$

e como vetor de função de onda vectorial escolhemos,

$$\begin{pmatrix} e^{ik_1x} \\ e^{ik_2x} \end{pmatrix}.$$

Aplicando o operador sobre o vetor do estado obtemos,

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \begin{pmatrix} e^{ik_1x} \\ e^{ik_2x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial x} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{ik_1x} \\ e^{ik_2x} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 + \frac{\partial}{\partial x} e^{ik_2x} \\ \frac{\partial}{\partial x} e^{ik_1x} + 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} ik_2 e^{ik_2x} \\ ik_1 e^{ik_1x} \end{pmatrix}.$$

As matrizes α_i devem satisfazer a condição (5.10). É possível mostrar que isso requer matrizes pelo menos quatro-dimensionais da forma seguinte:

$$\alpha_0 = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & 0 \\ 0 & -\mathbb{I} \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \alpha_j = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_j \\ \sigma_j & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.11)$$

onde $j = x, y, z = 1, 2, 3$. Nesta notação as componentes das matrizes também são matrizes:

$$\mathbb{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (5.12)$$

chamadas de *matrizes de Pauli*. O vetor do estado também deve ter quatro dimensões,

$$\vec{\Phi}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \vec{\phi}(\mathbf{r}, t) \\ \vec{\chi}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad \text{com} \quad \vec{\phi}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \phi_1(\mathbf{r}, t) \\ \phi_2(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \vec{\chi}(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \chi_1(\mathbf{r}, t) \\ \chi_2(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (5.13)$$

Os ϕ_k são chamadas de *componentes grandes*, os χ_k de *componentes pequenas*. Esta designação explica-se mais tarde. Combinando as matrizes α_k para um vetor tridimensional $\vec{\alpha}$, podemos agora escrever a equação de Dirac (5.9) como,

$$\boxed{i\hbar \partial_t \vec{\Phi}(\mathbf{r}, t) = (m_0 c^2 \alpha_0 + c \vec{\alpha} \cdot \mathbf{p}) \vec{\Phi}(\mathbf{r}, t)}. \quad (5.14)$$

Ou, usando a notação (5.11) e combinando as matrizes de Pauli σ_k para um vetor tridimensional $\vec{\sigma}$, podemos escrever a equação de Dirac como:

$$\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix} = \left[m_0 c^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} + c \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} & 0 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} \vec{\phi} \\ \vec{\chi} \end{pmatrix}}. \quad (5.15)$$

A matriz não-diagonal,

$$\begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ \vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.16)$$

acopla as componentes grandes e pequenas.

5.1.2.1 Anti-partículas

Desprezando por um momento a matriz não-diagonal, a equação de Dirac separa em duas equações independentes,

$$i\hbar \frac{\partial \vec{\phi}}{\partial t} = m_0 c^2 \vec{\phi} \quad \text{e} \quad i\hbar \frac{\partial \vec{\chi}}{\partial t} = -m_0 c^2 \vec{\chi}. \quad (5.17)$$

Estas são equações de auto-energias com os autovalores $m_0 c^2$ e $-m_0 c^2$. O estado com energia negativa é interpretado como *anti-partícula*. Portanto, a matriz não-diagonal mistura partículas e anti-partículas.

5.1.2.2 Equação de Dirac estacionária

Por um tratamento similar como na equação de Schrödinger pode-se chegar a uma equação de Dirac (5.14) estacionária por separação da variável temporal. Fazemos para o tempo imediatamente um ansatz exponencial,

$$\vec{\phi}(\mathbf{r}, t) = \vec{\phi}(\mathbf{r}) e^{-iE_{kin}t/\hbar} \quad \text{e} \quad \vec{\chi}(\mathbf{r}, t) = \vec{\chi}(\mathbf{r}) e^{-iE_{kin}t/\hbar}, \quad (5.18)$$

e obtemos equações estacionárias acopladas para as componentes grandes e pequenas,

$$\sigma \cdot \mathbf{p} \vec{\chi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} (E_{kin} - m_0 c^2) \vec{\phi}(\mathbf{r}) \quad \text{e} \quad \sigma \cdot \mathbf{p} \vec{\phi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} (E_{kin} + m_0 c^2) \vec{\chi}(\mathbf{r}). \quad (5.19)$$

5.1.3 O elétron relativístico no campo coulombiano

Na física atômica interessamos-nós principalmente para elétrons ligados à um potencial (p.ex., um núcleo atômico). Precisamos então introduzir um potencial eletrostático na equação de Dirac. A equação estacionária de Dirac com potencial é:

$$\sigma \cdot \mathbf{p} \vec{\chi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} (E - V(\mathbf{r}) - m_0 c^2) \vec{\phi}(\mathbf{r}) \quad \text{e} \quad \sigma \cdot \mathbf{p} \vec{\phi}(\mathbf{r}) = \frac{1}{c} (E - V(\mathbf{r}) + m_0 c^2) \vec{\chi}(\mathbf{r}). \quad (5.20)$$

Aqui, substituímos a energia cinética da equação de Dirac da partícula livre E_{kin} pela diferença entre a energia total E e a energia potencial $V(r)$. Para o potencial de Coulomb,

$$V(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (5.21)$$

a equação de Dirac pode ser resolvida algebricamente [15]. O cálculo é mais complicado do que a resolução da equação de Schrödinger para o hidrogênio derivada nas Secs. 3.1.4 e 3.2.1. Aqui só damos o resultado:

$$E_{n,j} = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 + \left(\frac{1}{n-\delta_j}\right)^2}} \quad \text{com} \quad \delta_j \equiv j + \frac{1}{2} - \sqrt{\left(j + \frac{1}{2}\right)^2 - \alpha^2} \quad \text{e} \quad j = \left| \ell \pm \frac{1}{2} \right|, \quad (5.22)$$

com $\ell = 0, 1, \dots$

A energia agora depende de dois número quânticos. A degenerescência do momento angular orbital $\mathbf{j}$ é quebrada, e o novo número quântico ao lado do número quântico principal n é aquele do momento angular total j . A expressão intransparente para a energia pode ser expandida por potências de α ,

$$E_{n,j} \simeq m_0 c^2 \left(1 - \frac{\alpha^2}{2n^2} - \frac{\alpha^4}{2n^3} \left(\frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \right). \quad (5.23)$$

O segundo termo reproduz a energia do modelo de Bohr, mas existem termos de correção proporcionais à α^4 . Mostraremos nas Secs. 5.2.2 e 5.2.3 que os níveis de energia, chamadas de *estrutura fina*, resultam de várias correções relativísticas de origens diferentes.

5.1.4 O limite não-relativístico

Para reduzir a equação de Dirac para a equação não-relativística de Schrödinger precisamos, primeiramente, nos livrar da energia de repouso. Para isso, separamos uma oscilação rápida, cuja frequência corresponde à massa e repouso do elétron fazendo o seguinte ansatz, onde $\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}$ variam lentamente com o tempo:

$$\vec{\Phi}(\mathbf{r}, t) = e^{-i\omega_0 t} \begin{pmatrix} \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) \\ \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix} \quad , \quad \hbar\omega_0 = m_0 c^2 \quad , \quad (5.24)$$

com a derivada temporal,

$$i\hbar\dot{\vec{\Phi}} = \left[m_0 c^2 \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} + i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{u}} \\ \dot{\mathbf{v}} \end{pmatrix} \right] e^{-i\omega_0 t} \quad . \quad (5.25)$$

Inserimos isso na equação de Dirac,

$$\left[m_0 c^2 \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix} + i\hbar \begin{pmatrix} \dot{\mathbf{u}} \\ \dot{\mathbf{v}} \end{pmatrix} \right] e^{-i\omega_0 t} = \left[m_0 c^2 \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ -\mathbf{v} \end{pmatrix} + c\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} \begin{pmatrix} \mathbf{v} \\ \mathbf{u} \end{pmatrix} \right] e^{-i\omega_0 t} \quad (5.26)$$

obtendo finalmente,

$$i\hbar\dot{\mathbf{u}} = c(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})\mathbf{v} \quad , \quad i\hbar\dot{\mathbf{v}} = c(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})\mathbf{u} - 2m_0 c^2 \mathbf{v} \quad . \quad (5.27)$$

Como $\mathbf{u}$ e $\mathbf{v}$ variam somente lentamente com o tempo, as derivadas no lado esquerda são grandezas pequenas. Não obstante, a condição que ambas as derivadas devem zerar é forte demais, pois leva a solução trivial $\mathbf{u} = 0$ e $\mathbf{v} = 0$. Acharmos a primeira solução não trivial pela condição $\dot{\mathbf{v}} = 0$. A segunda equação então fica,

$$\mathbf{v} = \frac{1}{2m_0 c} (\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})\mathbf{u} \quad . \quad (5.28)$$

Inserido na primeira equação:

$$i\hbar\dot{\mathbf{u}} = c \frac{(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2}{2m_0 c} \mathbf{u} \quad . \quad (5.29)$$

Precisamos, portanto, avaliar a expressão $(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2$,

$$\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad (\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2 = \mathbf{p}^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad . \quad (5.30)$$

Inserido na equação diferencial (5.29) para $\mathbf{u}$ obtém-se justamente a equação de Schrödinger para uma partícula livre,

$$i\hbar\dot{\mathbf{u}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} \mathbf{u} \quad . \quad (5.31)$$

Voltamos para a questão, porque chamamos a componente $\mathbf{u}$ de "forte". Temos pela equação (5.28),

$$\mathbf{v}^\dagger \mathbf{v} = \frac{1}{(2m_0 c)^2} (\vec{\sigma} \cdot \mathbf{p})^2 \mathbf{u}^\dagger \mathbf{u} = \frac{1}{2m_0 c^2} \frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} \mathbf{u}^\dagger \mathbf{u} \quad , \quad (5.32)$$

e como $\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} \ll m_0 c^2$ segue imediatamente $\mathbf{v}^\dagger \mathbf{v} \ll \mathbf{u}^\dagger \mathbf{u}$.

Nesta aproximação não-relativística as componentes $\mathbf{u}$ são muito maiores do que as componentes $\mathbf{v}$. A mistura entre partículas e anti-partículas somente importa quando $\frac{\mathbf{p}^2}{2m_0} \simeq m_0 c^2$,

resp., $\frac{1}{2}m_0v^2 \simeq m_0c^2$ ou $|v| \simeq c$. O elétron somente recebe pequenas contribuições positrônicas, quando se aproxima da velocidade da luz. No átomo de hidrogênio isto acontece, p.ex., com o estado fundamental $v/c = \alpha \simeq 1/137$. Isto é, a contribuição das componentes fracas é pequena. Na expressão (5.23) para a energia do elétron no potencial de Coulomb, o último termo é positivo e proporcional a $1/n^4$. Ele descreve o relaxamento da ligação devido à contribuição de componentes fracas. O termo contendo o número quântico j é a chamado de acoplamento spin-orbita. Para entender melhor esta contribuição devemos primeiramente analisar mais profundamente as matrizes $\vec{\sigma}$.

5.2 O spin e a equação de Pauli

Consideramos o operador definido por [12, 13],

$$\mathbf{S} \equiv \frac{\hbar}{2} \vec{\sigma} , \quad (5.33)$$

e calculamos as relações de comutação das suas componentes. A partir das definições (5.12) obtemos a relação de comutação,

$$[S_x, S_y] = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 2i & 0 \\ 0 & -2i \end{pmatrix} = i\hbar S_z . \quad (5.34)$$

De maneira geral vale: $[S_i, S_j] = \epsilon_{ijk} i\hbar S_k$. É interessante comparar com a relação de comutação do momento angular orbital $[L_i, L_j] = \epsilon_{ijk} i\hbar L_k$. A coincidência sugere um generalização do conceito do momento angular: Chamamos de *operador de momento angular* cada operador vetorial tridimensional satisfazendo esta relação de comutação³. Consideramos a equação de autovalores para S_z ,

$$S_z \vec{\phi} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} = m_s \hbar \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix} . \quad (5.35)$$

Os autovalores obviamente são $m_s = \pm \frac{1}{2}$. O momento angular relacionado com as matrizes $\mathbf{S}$ obviamente é semi-inteiro. Se trata de um novo tipo de momento angular não incluso na definição habitual do momento angular *orbital* $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$. O novo momento angular se chama momento angular *próprio* ou *spin* da partícula. O spin é uma estrutura adicional ao espaço espacial comparável com a polarização da luz. Os fótons de um feixe de luz circularmente polarizado também contribuem a um momento angular próprio, mas que neste caso é inteiro.

5.2.1 Equação de Dirac no campo eletromagnético

Consideramos agora a interação da partícula carregada com um campo eletromagnético dado pelo potencial vetorial $\mathbf{A}$ e pelo potencial eletrostático U , tal que os campos elétricos e magnéticos,

$$\mathbf{E} = -\nabla U - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \quad \text{e} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} , \quad (5.36)$$

permitem calcular a força de Coulomb-Lorentz. Na formulação hamiltoniana da eletrodinâmica a interação pode ser descrita simplesmente pela transição⁴,

$$\boxed{\hat{\mathbf{p}} \longrightarrow \hat{\mathbf{p}} - q\mathbf{A} \equiv \vec{\pi} \quad \text{e} \quad \hat{H} \longrightarrow \hat{H} + qU} . \quad (5.37)$$

³Este conceito pode ser derivado pelo requerimento de simetria sob rotação do espaço discutido na Sec. 1.3.7.

⁴Em notação quadrvetorial: $\pi_\mu = p_\mu - qA_\mu$ com $p_\mu = \begin{pmatrix} E/c \\ \mathbf{p} \end{pmatrix}$ e $A_\mu = \begin{pmatrix} U/c \\ \mathbf{A} \end{pmatrix}$.

chamado de *acoplamento mínimo*. Além da substituição do momento devemos adicionar o potencial escalar qU , e obtemos a equação de Dirac no campo eletromagnético aplicado,

$$i\hbar\vec{\partial} = (m_0c^2\alpha_0 + c\vec{\alpha} \cdot \vec{\pi} + qU) \vec{\Phi}. \quad (5.38)$$

No limite não-relativístico a equação para a componente forte (5.29) fica:

$$i\hbar\dot{\mathbf{u}} = \left(\frac{(\vec{\sigma} \cdot \vec{\pi})^2}{2m_0} + qU \right) \mathbf{u}. \quad (5.39)$$

Para o caso de um elétron ($e = -q$ e $m_0 = m_e$) usando $[\sigma_1, \sigma_2] = i\sigma_3$ e as relações (5.36), obtemos, depois de um cálculo demonstrado no Exc. 5.4.1.2, a chamada *equação de Pauli*,

$$i\hbar\dot{\mathbf{u}} = \left[\frac{1}{2m_e} \left(\frac{\hbar}{i}\nabla + e\mathbf{A} \right)^2 + \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{\sigma} \cdot \mathbf{B} - eU \right] \mathbf{u}. \quad (5.40)$$

Comparamos o segundo termo com a energia de um momento magnético no campo $\mathbf{B}$,

$$\hat{H}_{\ell s} = -\vec{\mu}_s \cdot \mathbf{B}. \quad (5.41)$$

Isto sugere a seguinte conexão entre o spin e o momento magnético:

$$-\vec{\mu}_s \cdot \mathbf{B} = \frac{e\hbar}{2m_e} \vec{\sigma} \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{m_e} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}. \quad (5.42)$$

Portanto, o elétron é portador, além de massa, carga e spin, de um momento dipolar magnético,

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \mathbf{S} = -2\mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar}, \quad (5.43)$$

introduzindo o *magneton de Bohr* $\mu_B \equiv \frac{e\hbar}{2m_e}$ como abreviação. Sabendo, que o fator g de um sistema tendo um qualquer momento angular $\mathbf{J}$ é definido como constante de proporcionalidade entre o momento dipolar normalizado e o momento angular normalizado:

$$\frac{\vec{\mu}}{\mu_B} = g \frac{\mathbf{J}}{\hbar}. \quad (5.44)$$

Para o fator g do elétron obtemos portanto $g_e = 2$. Nêutron e próton também são férmions com spin $\frac{1}{2}$, mas eles são obedecem a equação de Dirac! Os seus fatores g são $g_{proton} = 5.5858$ e $g_{neutron} = -3.8261$. Este desvio de $g = 2$ aponta a existência de uma estrutura interna.

5.2.2 Acoplamento spin-órbita

Como o spin do elétron produz um momento magnético e o átomo contem cargas movimentadas, isto é, correntes, podemos esperar a existência de efeito magnéticos no átomo. Eles não são contidos na equação de Schrödinger, mas sim na equação de Dirac. Fazendo o cálculo da energia do elétron no potencial de Coulomb somente consideramos o potencial eletrostático do núcleo, mas colocamos o potencial vetor $\mathbf{A}$ para zero. Enquanto não aplicamos um campo magnético externo, isto é correto, pois o magnetismo interno do átomo já é completamente incluso na equação de Dirac. Na aproximação não-relativística o magnetismo interno desaparece da equação. No entanto, podemos reintroduzir a correção mais importante "manualmente" na

teoria de Schrödinger, isto é, o chamado acoplamento spin-órbita, considerando na equação de Pauli o campo magnético produzido dentro do átomo mesmo. Fazendo isso, conseguimos uma vista melhor nas raízes físicas desta correção.

O movimento rápido do elétron dentro do campo eletrostático $\mathbf{E}$ do núcleo produz, seguinte a teoria da relatividade, no referencial do elétron um campo magnético $\mathbf{B}'$ com o qual o spin do elétron pode interagir. Calculamos no seguinte a energia de interação.

Na mecânica relativística definida pela métrica e a transformação de Lorentz,

$$g_{\mu\nu} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad L_{\mu\nu} \equiv \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 & -\gamma\beta \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\gamma\beta & 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix} \quad (5.45)$$

onde $\beta \equiv v/c$ e $\gamma \equiv 1/\sqrt{1-\beta^2}$, o tensor de campo de Maxwell é dado por

$$F_{\mu\nu} \equiv \begin{pmatrix} 0 & -\frac{1}{c}E_x & -\frac{1}{c}E_y & -\frac{1}{c}E_z \\ \frac{1}{c}E_x & 0 & -B_z & B_y \\ \frac{1}{c}E_y & B_z & 0 & -B_x \\ \frac{1}{c}E_z & -B_y & B_x & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.46)$$

Com isso podemos calcular o campo transformado num sistema inercial,

$$\begin{aligned} F'_{\mu\nu} &= L_{\mu}^{\alpha} F_{\alpha\beta} L^{\beta}_{\nu} = g_{\mu\eta} L^{\eta\alpha} F_{\alpha\beta} L^{\beta\kappa} g_{\kappa\nu} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -\frac{\gamma}{c}E_x + \gamma\beta B_y & -\frac{\gamma}{c}E_y - \gamma\beta B_x & -\frac{1}{c}E_z \\ \frac{\gamma}{c}E_x - \gamma\beta B_y & 0 & -B_z & -\gamma\frac{\beta}{c}E_x + \gamma B_y \\ \frac{\gamma}{c}E_y + \gamma\beta B_x & B_z & 0 & -\gamma\frac{\beta}{c}E_y - \gamma B_x \\ \frac{1}{c}E_z & \gamma\frac{\beta}{c}E_x - \gamma B_y & \gamma\frac{\beta}{c}E_y + \gamma B_x & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5.47)$$

dando para baixas velocidades ($\gamma \rightarrow 1$) e sabendo $\mathbf{v} = v_z \hat{\mathbf{e}}_z$,

$$\begin{aligned} \mathbf{E}' &= \begin{pmatrix} E'_x \\ E'_y \\ E'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_x - \beta c B_y \\ E_y + \beta c B_x \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_y + v_y B_z - v_z B_y \\ E_y + v_z B_x - v_x B_z \\ E_z + v_x B_y - v_y B_x \end{pmatrix} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B} \\ \mathbf{B}' &= \begin{pmatrix} B'_x \\ B'_y \\ B'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_x + \frac{\beta}{c} E_y \\ B_y - \frac{\beta}{c} E_x \\ B_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_x + \frac{1}{c^2} v_z E_y - \frac{1}{c^2} v_y E_z \\ B_y + \frac{1}{c^2} v_x E_z - \frac{1}{c^2} v_z E_x \\ B_z + \frac{1}{c^2} v_y E_x - \frac{1}{c^2} v_x E_y \end{pmatrix} = \mathbf{B} + \frac{\mathbf{v}}{c^2} \times \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (5.48)$$

A primeira equação é a força de Lorentz. A segunda só fica importante para velocidades relativísticas. Assim, o campo visto pelo elétron pode ser aproximado em primeira ordem em v/c por,

$$\mathbf{B}' \approx \frac{\mathbf{v}}{c^2} \times \mathbf{E}. \quad (5.49)$$

A energia de interação resultante já foi obtida na derivação da equação de Pauli (5.41),

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\ell s} &= -\vec{\mu}_s \cdot \mathbf{B}' = \frac{e}{m_e c^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{E}) = -\frac{e}{m_e^2 c^2} \mathbf{s} \cdot (\mathbf{p} \times \nabla \phi) \\ &= -\frac{e}{m_e^2 c^2} \mathbf{s} \cdot \left(\mathbf{p} \times \frac{\mathbf{r}}{r} \frac{d\phi}{dr} \right) = -\frac{1}{m_e^2 c^2 r} \mathbf{s} \cdot \mathbf{l} \frac{dV_{cl}(r)}{dr}, \end{aligned} \quad (5.50)$$

com $V_{cl}(r) = -e\phi(r)$. Usando o potencial de Coulomb, derivamos o operador de interação,

$$\hat{H}_{\ell s} = \xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s}, \quad (5.51)$$

com a abreviação,

$$\xi(r) \equiv \frac{1}{2} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e^2}{m_e^2} \frac{1}{r^3} = \frac{\alpha \hbar}{2cm_e^2} \frac{1}{r^3} . \quad (5.52)$$

Aqui introduzimos mais um fator de $\frac{1}{2}$. Este chamado *fator de Thomas* considere a transformação a partir do sistema de repouso de elétron de volta até o sistema de repouso do núcleo. A derivação exata é complicada ⁵. Aqui consideramos o fator como correção heurística levando finalmente ao resultado correto já conhecido pela equação de Dirac.

Depois da introdução do spin, o espaço Hilbert das função de onda das partículas deve ser estendido. As funções de onda agora são produtos de funções de onda espaciais e autovetores de spin:

$$|\phi\rangle_{n\ell m} = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} . \quad (5.53)$$

O novo espaço Hilbert é o produto tensorial do espaço de posição e o espaço de spin. O hamiltoniano *radial* para o átomo de hidrogênio inclusive o termo centrífuga e o acoplamento spin-órbita agora adota a forma:

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + U(r) + \frac{\mathbf{l}^2}{2m_e r^2} + \xi(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} . \quad (5.54)$$

Para diagonalizar o hamiltoniano, precisamos das funções de onda comuns de $\mathbf{l}^2$ e $\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}$. Podemos reescrever o termo do acoplamento como:

$$\mathbf{l} \cdot \mathbf{s} = \frac{1}{2} (\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2) . \quad (5.55)$$

No auto-sistema comum de $\mathbf{j}^2$, $\mathbf{l}^2$ e $\mathbf{s}^2$ o hamiltoniano, portanto, é diagonal. Conhecemos este sistema de base da teoria da adição de momentos angulares. Os estados da base são combinações lineares das funções,

$$Y_{\ell, m}(\theta, \phi) \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \end{pmatrix} . \quad (5.56)$$

Aqui basta saber, que eles existem, e que nesta base o hamiltoniano é diagonal. Os operadores do momento angular podem então ser substituídos pelos seus valores próprios. Obtemos assim a equação radial:

$$\Delta E_{\ell s} = \langle R_{n, \ell} | \hat{H}_{\ell s} | R_{n, \ell} \rangle = \xi_{n, \ell} [j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)] , \quad (5.57)$$

onde

$$\xi_{n, \ell} \equiv \frac{\hbar^2}{2} \langle n, \ell | \xi(r) | n, \ell \rangle = \frac{\hbar^2}{2} \frac{\alpha \hbar}{2m_e^2 c} \int_0^\infty R_{n, \ell}^* \frac{1}{r^3} R_{n, \ell} r^2 dr = \frac{1}{4} m_e c^2 (Z\alpha)^4 \frac{1}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} . \quad (5.58)$$

Usando as energias de Bohr, $E_n = -\frac{m_e}{2} \frac{(Z\alpha)^2}{n^2}$, obtemos,

$$\Delta E_{\ell s} = -E_n (Z\alpha)^2 \frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - \frac{3}{4}}{2n\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} . \quad (5.59)$$

Esta correção é proporcional a α^4 e depende do numero quântico do momento angular. Com isso, a degenerescência da equação de Schrödinger a respeito do momento angular é quebrada.

⁵Vide [15].

5.2.3 Outras correções em α^4

Existem outras correções em α^4 de natureza relativística. Podemos ver isso subtraindo a massa de repouso do hamiltoniano e expandindo o resto por p :

$$\hat{H}_{rl} = \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} - m_0 c^2 + V = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2} + \dots + V. \quad (5.60)$$

A energia relacionada ao segundo termo da expansão mais uma vez segue de um cálculo de perturbação de primeira ordem:

$$\Delta E_{rl} = \langle \phi | \hat{H}_{rl} | \phi \rangle = - \int \phi_{nlm}^* \frac{\hbar^4}{8m^3 c^2} \nabla^4 \phi_{nlm} r^2 dr d\phi d\cos\theta = E_n (Z\alpha)^2 \left(\frac{1}{n(\ell + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n^2} \right). \quad (5.61)$$

Além desta correção relativística e do acoplamento spin-órbita existe mais uma correção sendo proporcional a α^4 . Isto é o chamado *termo de Darwin*⁶. Ele só age sobre estados s . A sua origem físico vem do fato, que é impossível localizar um elétron num espaço menor que *um comprimento de Compton*. Considerando o elétron como uma esfera carregada do raio do comprimento de Compton, obtemos já para o problema clássico um deslocamento de energia de,

$$\Delta E_{darwin} = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{2m_e^2 c^2} |\psi(0)|^2. \quad (5.62)$$

Somente estados s têm uma probabilidade de demora não-zero $|\psi(0)|^2$ no lugar do núcleo. Ela é proporcional (como o acoplamento spin-órbita) a $1/n^3$. Todos os termos em α^4 juntados dão:

$$\Delta E_{fs} = \Delta E_{ls} + \Delta E_{rl} + \Delta E_{darwin} = E_n (Z\alpha)^2 \left(\frac{1}{n(j + \frac{1}{2})} - \frac{3}{4n^2} \right). \quad (5.63)$$

Isso é justamente o termo α^4 na expansão da equação exata de Dirac. As correções em α^4 são chamadas de *estrutura fina*. O novo esquema energético é mostrado na Fig. 5.1.

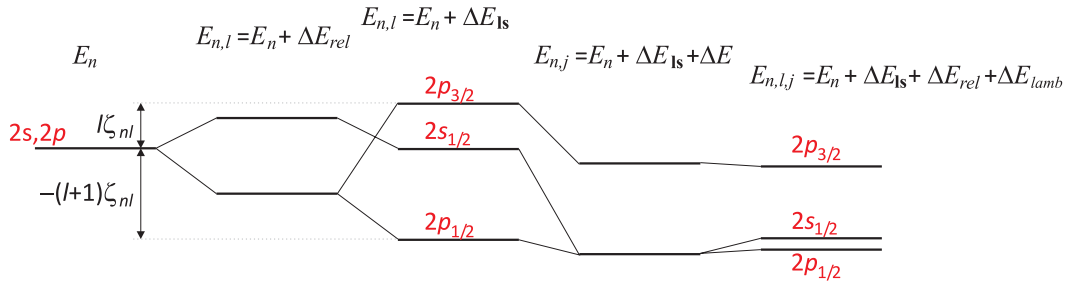


Figura 5.1: Níveis do hidrogênio.

Os níveis são etiquetados por $n\ell_j$. Por exemplo, o estado $3d_{5/2}$ tem o número quântico principal $n = 3$, o momento angular orbital $\ell = 2$ e o momento angular total $j = 5/2$. Estados com j iguais são degenerados. Para grandes n ou j a estrutura fina desaparece. O novo esquema energético é mostrado na Fig. 5.1. Notamos que, tomando em conta todas correções relativísticas (mas sem o deslocamento de Lamb), ainda temos uma degenerescência parcial à respeito do número quântico j . Por exemplo, os estados $^2s_{1/2}$ e $^2p_{1/2}$ têm a mesma energia. Isto é uma particularidade do átomo de hidrogênio.

⁶Vide apostila *Física Atômica e Molecular* do mesmo autor.

5.2.4 Forma covariante e relativisticamente invariante

Para demonstrar a invariância relativística é útil reescrever a equação de Dirac numa forma em que o tempo e o espaço parecem em bases iguais. Para isso introduzimos novas matrizes,

$$\gamma^0 \equiv \alpha_0 \quad \text{e} \quad \gamma^k = \gamma^0 \alpha_k . \quad (5.64)$$

Obtemos,

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} \mathbb{I} & 0 \\ 0 & -\mathbb{I} \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \gamma^k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_k \\ -\sigma_k & 0 \end{pmatrix} . \quad (5.65)$$

Com isso, usando a notação de Einstein ⁷, a equação de Dirac (5.13) adota a forma,

$$i\hbar\gamma^\mu\partial_\mu\psi - mc\psi = 0 . \quad (5.66)$$

O sistema completa é resumido na métrica de Minkowski do tempo-espaço na forma,

$$[\gamma^\mu, \gamma^\nu]_+ = 2\eta^{\mu\nu} . \quad (5.67)$$

A equação de Dirac pode agora ser interpretada como uma equação de autovalores, onde a massa de repouso é proporcional ao autovalor de um quadri vetor de momento, a constante de proporcionalidade sendo a velocidade da luz:

$$P_{\text{op}}\psi = mc\psi , \quad (5.68)$$

Usando $\not{\partial}$ na notação Feynman slash, que inclui as matrizes gama, bem como um somatório sobre os componentes do spinor na derivada, a equação de Dirac torna-se:

$$i\hbar\not{\partial}\psi - mc\psi = 0 . \quad (5.69)$$

Um teorema fundamental afirma que, se dois conjuntos distintos de matrizes forem dados, que ambos satisfaçam as relações de Clifford, então eles estão conectados uns aos outros por uma transformação de similaridade:

$$\gamma'^\mu = S^{-1}\gamma^\mu S . \quad (5.70)$$

Se, além disso, as matrizes são todas unitárias, assim como o conjunto Dirac, então o S é unitário,

$$\gamma'^\mu = U^\dagger\gamma^\mu U . \quad (5.71)$$

5.3 Estrutura hiperfina

As medidas do Rutherford sugeriam um núcleo atômico puntiforme e infinitamente pesado. De fato, a massa é finita e a carga nuclear é distribuída num volume finito e, frequentemente, de maneira não isotrópica, o que leva a interações multipolares com os elétrons. Além disso, muitos núcleos têm um spin que pode interagir com o momento magnético dos elétrons. As correções de energia devido a estes efeitos são chamadas de *estrutura hiperfina* ⁸. No seguinte vamos só discutir o impacto do spin do núcleo desprezando efeitos ligados ao seu volume finito ⁹.

⁷ $\partial_0 \equiv \frac{1}{c}\partial_t$

⁸Vide [10] p. 1229 e [34] p. 23 para leitura complementar.

⁹Vide apostila *Física Atômica e Molecular* do mesmo autor.

5.3.1 Acoplamento ao spin do núcleo

5.3.1.1 Momento dipolar do spin nuclear

O núcleo também pode ter um momento angular interagindo com o momento angular dos elétrons. No entanto, o momento depende inversamente das massas. Isto é, o momento angular do núcleo é $\mu_N/\mu_B = m_e/m_p \simeq 10^{-3}$ vezes menor, onde $\mu_N = \hbar e/2m_p$ é uma abreviação chamada de *magneton nuclear*. Por isso, podemos supor, que a interação entre o núcleo e os átomos não vai mexer com o acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ entre o momento angular orbital e o spin dos elétrons. O spin do núcleo se orientará ao momento total dos elétrons $\mathbf{J}$. No entanto, essa interação terá a capacidade de quebrar a degenerescência do hidrogênio, mesmo se o *desdobramento* será *hiperfino*. A ordem de grandeza do *desdobramento hiperfino* é 10^{-6} eV.

Analogicamente com a equação (5.43), escrevemos o momento dipolar do núcleo,

$$\vec{\mu}_I = \frac{e}{2m_p} g_p \mathbf{I} = \frac{\mu_N}{\hbar} g_p \mathbf{I} , \quad (5.72)$$

com $g_p \equiv \mu_I/I$ é, mais uma vez, um fator tomando em conta correções possíveis entre a derivação clássica e a mecânica quântica. De fato, já vimos numa seção anterior, que o fator g do próton é anormal com $g_p = 5.58$, o que diminui a razão μ_I/μ_N .

5.3.1.2 Desdobramento hiperfino

Em analogia com o tratamento da interação spin-órbita na estrutura fina [vide Eq. (5.43)], escrevemos a energia hiperfina,

$$\hat{V}_{hfs} = -\vec{\mu}_I \cdot \mathbf{B}_0 . \quad (5.73)$$

Denotando por $\bar{B}_0$ a amplitude média do campo magnético gerado pelos elétrons na posição do núcleo em direção do momento $\mathbf{J}$,

$$\mathbf{B}_0 = \bar{B}_0 \frac{\hat{\mathbf{J}}}{\hbar J} . \quad (5.74)$$

Assim, a energia fica

$$\hat{V}_{hfs} = -\frac{\mu_N}{\hbar} g_p \mathbf{I} \cdot \bar{B}_0 \frac{\hat{\mathbf{J}}}{\hbar J} = \frac{A_J}{\hbar^2} \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{I}} , \quad (5.75)$$

com o *fator de intervalo* $A_J \equiv -\frac{\mu_N g_p \bar{B}_0}{J}$.

O momento angular total dos elétrons se acopla com o momento do núcleo,

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I} . \quad (5.76)$$

Agora

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{I} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{I}^2 - \mathbf{J}^2) . \quad (5.77)$$

Como os spins precessam um em torno do outro, J_z e I_z não são boas observáveis, a base não acoplada não é adaptada. Mas $\mathbf{I}^2$, $\mathbf{J}^2$ e $\mathbf{F}^2$ são boas observáveis. Na base acoplada $\{n, ((L, S)J, I)F, m_F\}$

$$\langle n, ((L, S)J, I)F, m_F | \left(\frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}}{\hbar} \right)^2 | n, ((L, S)J, I)F, m_F \rangle = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1) . \quad (5.78)$$

Assim achamos as energias da interação hiperfina

$$\Delta E_{hfs} = \frac{A_J}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] . \quad (5.79)$$

Note, que o acoplamento $\mathbf{J} \cdot \mathbf{I}$ quebra a degenerescência de $\mathbf{J}$ no átomo de hidrogênio, mas não de J_z . Podemos derivar a seguinte *regra de intervalo*,

$$\Delta E_{F+1} - \Delta E_F = A_J(F + 1) . \quad (5.80)$$

Além da interação magnética entre os momentos angulares do núcleo e da camada eletrônica existe uma interação entre o núcleo, quando não é esfericamente simétrico e a camada eletrônica. Esta interação causa desvios da regra de intervalo e um desdobramento adicional dos estados hiperfinos.

5.4 Exercícios

5.4.1 Tratamento relativístico do hidrogênio

5.4.1.1 Ex: Potencial de Yukawa

Mostre, que o potencial de Yukawa satisfaz a equação de Klein-Gordon.

5.4.1.2 Ex: Dedução da equação de Pauli

Derive a equação de Pauli para um elétron ($q = -e$) à partir da equação de Dirac no acoplamento mínimo ao campo eletromagnético assumindo o limite não-relativístico.

5.4.2 O spin e a equação de Pauli

5.4.3 Estrutura hiperfina

Capítulo 6

Átomos com spin em campos externos

6.1 Partículas carregadas em campos eletromagnéticos

6.1.1 Lagrangiano e hamiltoniano de partículas carregadas

Uma carga sujeita à um campo eletromagnético sente a força de Lorentz,

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q\dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} , \quad (6.1)$$

onde

$$\mathbf{E} = -\nabla\Phi - \frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t} \quad \text{e} \quad \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} , \quad (6.2)$$

sendo Φ e $\mathbf{A}$ respectivamente chamados potenciais escalar e vetorial.

Como aprendemos em eletrodinâmica é possível, derivar esta força à partir do lagrangiano do movimento eletrônico,

$$\mathcal{L}(r_i, \dot{r}_i) = \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 - q\Phi(\mathbf{r}) + q\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) . \quad (6.3)$$

Com este objetivo determinamos primeiramente o momento por

$$p_i = \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{r}_i} = m\dot{r}_i + qA_i , \quad (6.4)$$

e o hamiltoniano por,

$$\mathcal{H} = \sum_i p_i \dot{r}_i - \mathcal{L}(r_i, \dot{r}_i) = (m\mathbf{v} + q\mathbf{A}) \cdot \dot{\mathbf{r}} - \frac{m}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 + q\Phi - q\dot{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{A} = \frac{m}{2} \mathbf{v}^2 + q\Phi . \quad (6.5)$$

Ou seja,

$$\mathcal{H}(r_i, p_i) = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} - q\mathbf{A})^2 + q\Phi . \quad (6.6)$$

Valem as equações,

$$\dot{r}_i = \frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i} \quad \text{e} \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial r_i} . \quad (6.7)$$

A primeira equação é facilmente verificada inserindo o hamiltoniano (6.6). A segunda leva à força de Lorentz,

$$F_i = m\dot{v}_i = \dot{p}_i - q\dot{A}_i = -\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial r_i} - q\dot{A}_i = qE_i + q(\mathbf{v} \times \mathbf{B})_i , \quad (6.8)$$

onde o último passo da derivação sera mostrada no Exc. 6.4.1.1 usando o calibre de Coulomb $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$.

6.1.2 Acoplamento mínimo

Note, que o mesmo resultado (6.6) pode ser obtido por uma substituição canônica,

$$m\mathbf{v} \longrightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A} \quad \text{e} \quad \mathcal{H} \longrightarrow \mathcal{H} + q\Phi . \quad (6.9)$$

Esta regra de substituição, chamada de *acoplamento mínimo*, pode ser aplicada em mecânica quântica,

$$m\hat{\mathbf{v}} \longrightarrow -i\hbar\nabla - q\mathbf{A} \quad \text{e} \quad \hat{H} \longrightarrow \hat{H} + q\Phi . \quad (6.10)$$

No caso do elétron ($q = -e$) preso no potencial coulombiano central $q\Phi = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$ e na presença de um qualquer potencial magnético $\mathbf{A}$, obtemos assim,

$$\hat{H} = \frac{m}{2}\hat{v}^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{i\hbar e}{2m}\mathbf{A} \cdot \nabla - \frac{i\hbar e}{2m}\nabla \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2\mathbf{A}^2}{2m} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} . \quad (6.11)$$

O quarto termo chamado de *termo diamagnético* é quadrático em $\mathbf{A}$ e geralmente tão pequeno, que pode ser desprezado. O segundo e o terceiro termo descrevem a interação do elétron através do seu momento $\hat{\mathbf{p}}$ com o potencial vetor $\mathbf{A}$ produzido por momentos magnéticos no interior do átomo ou campos magnéticos exteriores. Dentro do calibre de Coulomb temos $(\nabla \cdot \mathbf{A})\psi = (\mathbf{A} \cdot \nabla)\psi + \psi(\nabla \cdot \mathbf{A}) = (\mathbf{A} \cdot \nabla)\psi$, tal que

$$\hat{H}_{int} = \frac{e}{m}\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} . \quad (6.12)$$

6.2 Interação com campos magnéticos

6.2.1 Efeito Zeeman normal da estrutura fina

Os momentos dipolares dos átomos podem interagir com campos magnéticos externos. A interação leva a um deslocamento dos níveis, que depende do número quântico magnético. Assim, a última degenerescência na estrutura energética do átomo está quebrada. Isso se chama *desdobramento Zeeman*. Consideramos um campo magnético $\mathbf{B} = B\hat{\mathbf{e}}_z$ uniforme com o potencial vetor,

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{B} \times \mathbf{r} = -\frac{B}{2}(-y\hat{\mathbf{e}}_x + x\hat{\mathbf{e}}_y) . \quad (6.13)$$

Com isso a energia de interação entre o elétron e o campo é dada pelo hamiltoniano (6.12),

$$\begin{aligned} V_{zee}(B) &= -\frac{i\hbar e}{m}\mathbf{A} \cdot \nabla = -\frac{i\hbar e}{2m}(\mathbf{B} \times \mathbf{r}) \cdot \nabla = -\frac{i\hbar e}{2m}\mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} \times \nabla) \\ &= -\frac{e}{2m}\mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{L}} = -\frac{\mu_B}{\hbar}g_L\hat{\mathbf{L}} \cdot \mathbf{B} = -\vec{\mu}_L \cdot \mathbf{B} = -\frac{\mu_B}{\hbar}\hat{L}_z B , \end{aligned} \quad (6.14)$$

com $g_L = 1$ usando a relação $\vec{\mu}_L = \frac{e}{2m}\mathbf{L}$ entre o momento angular do elétron e o momento magnético resultante. Essa relação vale para um átomo sem spin (dois elétrons podem acoplar os seus spins para um estado singleto) e sem estrutura hiperfina (ou uma estrutura hiperfina não resolvida). As energias são portanto,

$$\Delta E_{zee}(B) = -\frac{\mu_B}{\hbar}B\langle n, L, m_L | \hat{L}_z | n, L, m_L \rangle = -\mu_B m_L B . \quad (6.15)$$

Nos Excs. 6.4.2.1 e 6.4.2.2 representamos a interação entre um momento angular atômico e um campo magnético em diferentes bases caracterizadas por diferentes eixos de quantização.

6.2.2 Efeito Zeeman anômalo

O efeito Zeeman anômalo ocorre quando o conjunto dos elétrons tem um spin. Utilizando as expressões já conhecidas para os momentos dipolares do momento orbital e do spin do elétron, obtemos para o momento magnético dipolar,

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = \frac{\mu_B}{\hbar} g_L \mathbf{L} + \frac{\mu_B}{\hbar} g_S \mathbf{S} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}), \quad (6.16)$$

com $g_L = 1$ e $g_S = 2$. Podemos ver que o momento dipolar do átomo não é paralelo ao momento total, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$.

Quando o campo magnético é fraco, $V_{ls} \gg V_{zee}(B)$, o momento total $\mathbf{J}$ será a boa observável. Portanto, devemos primeiro projetar os momentos $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ sobre $\mathbf{J}$,

$$\mathbf{L} \longrightarrow \left(\mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \quad \text{e} \quad \mathbf{S} \longrightarrow \left(\mathbf{S} \cdot \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|}, \quad (6.17)$$

antes de projetar o resultado sobre o campo $\mathbf{B}$. O potencial fica

$$\begin{aligned} V_{zee}(B) &= -\vec{\mu}_J \cdot \mathbf{B} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \cdot \mathbf{B} \longrightarrow -\frac{\mu_B}{\hbar} \left[\left(\mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \cdot \mathbf{B} + 2 \left(\mathbf{S} \cdot \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \right) \frac{\mathbf{J}}{|\mathbf{J}|} \cdot \mathbf{B} \right] \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar |\mathbf{J}|^2} [\mathbf{L} \cdot \mathbf{J} + 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{J}] \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} = -\frac{\mu_B}{\hbar |\mathbf{J}|^2} \frac{1}{2} [\mathbf{J}^2 + \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2 + 2(\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2)] \mathbf{J} \cdot \mathbf{B} \\ &= -\frac{\mu_B}{\hbar} \frac{1}{2} \frac{3\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2}{|\mathbf{J}|^2} \mathbf{J} \cdot \mathbf{B}. \end{aligned} \quad (6.18)$$

E a energia é,

$$\Delta E_{zee}(B) = \left\langle \frac{\mu_B}{\hbar} \left(1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \right) \hat{\mathbf{J}} \cdot \hat{\mathbf{B}} \right\rangle. \quad (6.19)$$

Introduzindo o *fator de Landé*,

$$g_J \equiv 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (6.20)$$

podemos escrever

$$\Delta E_{zee}(B) = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \langle \hat{J}_z \rangle = -\mu_B g_J m_J B. \quad (6.21)$$

Esta expressão descreve o *efeito Zeeman anômalo*, para o qual $S \neq 0$. Para o *efeito Zeeman normal*, para o qual o spin é zero, achamos de volta $g_J = 1$.

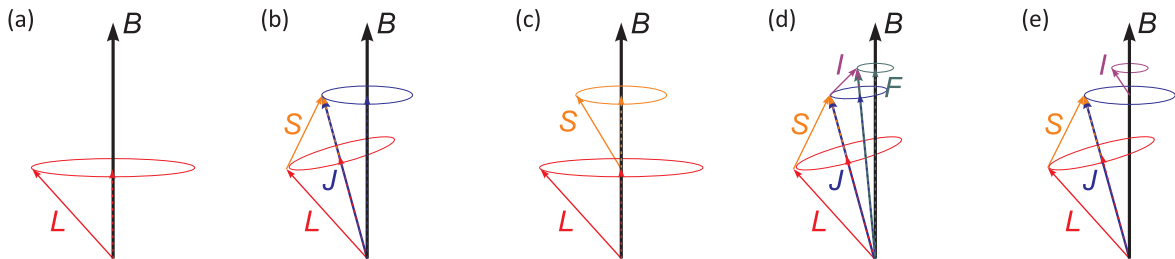


Figura 6.1: Acoplamento dos momentos angulares para o efeito (a) Zeeman normal, (b) Zeeman anômalo, (c) Paschen-Back, (d) Zeeman da estrutura hiperfina e (e) Paschen-Goudsmith.

6.2.3 Efeito Paschen-Back e campos magnéticos intermediários

Um campo magnético externo muito forte (> 1 T), tal que $V_{ls} \ll V_{zee}(B)$, pode quebrar o acoplamento $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$. Ambos os spins $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ agora se acoplam separadamente ao campo,

$$\mathbf{L} \longrightarrow \left(\mathbf{L} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \quad \text{e} \quad \mathbf{S} \longrightarrow \left(\mathbf{S} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} . \quad (6.22)$$

Por isso,

$$V_{pb}(B) = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} \longrightarrow -\frac{\mu_B}{\hbar} \left[\left(\hat{\mathbf{L}} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} + 2 \left(\hat{\mathbf{S}} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right] \cdot \mathbf{B} , \quad (6.23)$$

tal que,

$$\boxed{\Delta E_{pb}(B) = -\mu_B(m_L + 2m_S)B} . \quad (6.24)$$

Isso é o *efeito Paschen-Back*.

As derivações que fizemos até agora se concentraram em situações simples bem descritas por CCOCs em vários esquemas de acoplamento. As projeções sobre os diferentes eixos de quantização [o spin total (6.17) no caso Zeeman ou o campo magnético aplicado (6.22) no caso Paschen-Back] garantem que os hamiltonianos V_{ls} e $V_{zee}(B)$ nestes CCOCs são descritos por matrizes diagonais. No entanto, em *regimes intermediários* entre Zeeman e Paschen-Back, $V_{ls} \simeq V_{zee}(B)$, geralmente não é possível achar uma representação diagonal.

Para calcular o espectro energético em regimes intermediários devemos, portanto, determinar todas as componentes da matriz

$$V_{ls} + V_{zee}(B) = \xi(r) \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} . \quad (6.25)$$

Utilizando $\hat{L}_{\pm} \equiv \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y$ e $\hat{S}_{\pm} \equiv \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y$, podemos facilmente reescrever a energia na forma seguinte,

$$V_{ls} + V_{zee}(B) = \xi(r) \left(\hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} \hat{L}_+ \hat{S}_- + \frac{1}{2} \hat{L}_- \hat{S}_+ \right) + \frac{\mu_B}{\hbar} (\hat{\mathbf{L}} + 2\hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} . \quad (6.26)$$

Esse operador age sobre os estados não acoplados,

$$\begin{aligned} \Delta E_{ls} + \Delta E_{zee}(B) &= \langle L' m'_L; S' m'_S | \xi_{nl} (\hat{L}_z \hat{S}_z + \frac{1}{2} \hat{L}_+ \hat{S}_- + \frac{1}{2} \hat{L}_- \hat{S}_+) + \mu_B (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) B | L m_L; S m_S \rangle \\ &= \hbar^2 \xi_{nl} \left(m_L m_S \delta_{m_L, m'_L} \delta_{m_S, m'_S} + \frac{1}{2} L_+ S_- \delta_{m_L, m'_L-1} \delta_{m_S-1, m'_S} + \frac{1}{2} L_- S_+ \delta_{m_L-1, m'_L} \delta_{m_S, m'_S-1} \right) \\ &\quad + \hbar \mu_B (m_L + 2m_S) B \delta_{m_L, m'_L} \delta_{m_S, m'_S} , \end{aligned} \quad (6.27)$$

com as abreviações $L_{\pm} \equiv \sqrt{L(L+1) - m_L(m_L \pm 1)}$. As energias agora são os auto-valores dessa matriz. O fator ξ_{nl} é geralmente determinado experimentalmente deixando $B = 0$. No Exc. 6.4.2.3 calculamos o reacoplamento dos spins de dois elétrons em um campo magnético externo.

6.2.4 Efeito Zeeman da estrutura hiperfina

Quando a interação com o campo magnético é comparável com as interações hiperfinas, mas muito mais fraco do que as interações finas, os campos não perturbem o acoplamento entre o momento eletrônico total $\mathbf{J}$ e o spin do núcleo $\mathbf{I}$. Portanto, J, I, F , e m_F são números quânticos bons. Portanto, para calcular a energia de interação,

$$V_{hfs} + V_{zee}(B) = V_{hfs} - \vec{\mu}_F \cdot \mathbf{B} , \quad (6.28)$$

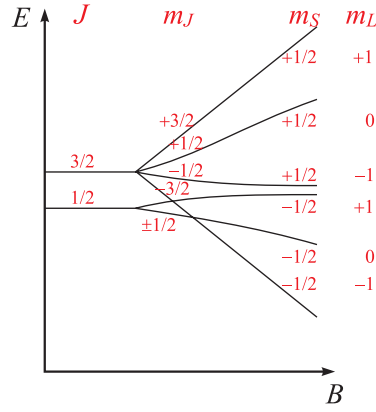


Figura 6.2: Transição entre o regime Zeeman e o regime Paschen-Back para o caso de $L = 1$ e $S = 1/2$.

projetamos o spin nuclear e o momento eletrônico total separadamente na direção $\mathbf{F}$,

$$\mathbf{J} \longrightarrow \left(\mathbf{J} \cdot \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \right) \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \quad \text{e} \quad \mathbf{I} \longrightarrow \left(\mathbf{I} \cdot \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \right) \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} . \quad (6.29)$$

O momento magnético total é,

$$\vec{\mu}_F = \vec{\mu}_J + \vec{\mu}_I = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \mathbf{J} + \frac{\mu_N}{\hbar} g_p \mathbf{I} . \quad (6.30)$$

Note o sinal negativo devido a carga negativa do elétron. O fator de Landé g_J é aquele (6.20), causado pelo acoplamento do momento angular orbital $\mathbf{L}$ e do spin de elétron $\mathbf{S}$ e depende do estado sob consideração. Com isso,

$$\begin{aligned} V_{zee}(B) &= \left[-\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \left(\mathbf{J} \cdot \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \right) \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} + \frac{\mu_N}{\hbar} g_p \left(\mathbf{I} \cdot \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \right) \frac{\mathbf{F}}{|\mathbf{F}|} \right] \mathbf{B} \\ &= \left(-\frac{\mu_B}{\hbar |\mathbf{F}|^2} g_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{F} + \frac{\mu_N}{\hbar |\mathbf{F}|^2} g_p \mathbf{I} \cdot \mathbf{F} \right) (B \cdot F_z) . \end{aligned} \quad (6.31)$$

Usando $\mathbf{J} \cdot \mathbf{F} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 + \mathbf{J}^2 - \mathbf{I}^2)$ e $\mathbf{I} \cdot \mathbf{F} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^2 - \mathbf{J}^2 + \mathbf{I}^2)$ escrevemos,

$$V_{zee}(B) = -\frac{\mu_B}{\hbar} g_J \frac{\mathbf{F}^2 + \mathbf{J}^2 - \mathbf{I}^2}{2|\mathbf{F}|^2} B F_z + g_p \frac{\mu_N}{\hbar} \frac{\mathbf{F}^2 - \mathbf{J}^2 + \mathbf{I}^2}{2|\mathbf{F}|^2} B F_z , \quad (6.32)$$

tal que

$$\boxed{\Delta E_{hfs} + \Delta E_{zee}(B) \simeq \Delta E_{hfs} + \mu_B g_F m_F B} , \quad (6.33)$$

usando o *fator de Landé* g_F para o estado F ,

$$g_F \simeq g_J \frac{F(F+1) + J(J+1) - I(I+1)}{2F(F+1)} - g_J \frac{\mu_N}{\mu_B} \frac{F(F+1) - J(J+1) + I(I+1)}{2F(F+1)} , \quad (6.34)$$

onde o segundo termo pode ser desprezado.

O desdobramento dos estados eletrônicos com o momento $\mathbf{F}$ em $2F + 1$ subníveis $m_F = -F, \dots, F$ é chamado *efeito Zeeman da estrutura hiperfina*. O resultado (6.31) só vale para campos fracos. Para campos fortes o desdobramento Zeeman muda para o desdobramento Paschen-Back da estrutura hiperfina.

6.2.5 Efeito Paschen-Back da estrutura hiperfina

Quando a interação com o campo magnético excede a interação hiperfina, o spin nuclear $\mathbf{I}$ se desacopla do momento total $\mathbf{J}$, e ambos acoplam separadamente com o campo magnético externo,

$$\mathbf{J} \longrightarrow \left(\mathbf{J} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \quad \text{e} \quad \mathbf{I} \longrightarrow \left(\mathbf{I} \cdot \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} \right) \frac{\mathbf{B}}{|\mathbf{B}|} . \quad (6.35)$$

O efeito Zeeman da estrutura hiperfina se transforma numa estrutura hiperfina do efeito Zeeman, também chamada de *efeito Paschen-Back da estrutura hiperfina* ou *efeito Paschen-Goudsmith*. Podemos diagonalizar o potencial numa base, onde I, m_I, J , e m_J são números quânticos bons. Usando a expressão (5.75) mas desprezando a contribuição quadrupolar para a interação hiperfina, $B_J \simeq 0$, obtemos

$$\begin{aligned} V_{hfs} + V_{zee}(B) &= V_{hfs} - (\vec{\mu}_J + \vec{\mu}_I) \cdot \mathbf{B} \simeq \frac{A_J}{\hbar^2} \mathbf{J} \cdot \mathbf{I} + \vec{\mu}_J \cdot \mathbf{B} \\ &\longrightarrow \frac{A_J}{\hbar^2} \left(\mathbf{J} \cdot \frac{\mathbf{B}}{B} \right) \frac{\mathbf{B}}{B} \cdot \left(\mathbf{I} \cdot \frac{\mathbf{B}}{B} \right) \frac{\mathbf{B}}{B} + \mu_{Jz} B = \frac{A_J}{\hbar^2} J_z I_z + \mu_{Jz} B , \end{aligned} \quad (6.36)$$

onde negligenciamos a interação do momento dipolar do núcleo com o campo magnético externo, $\vec{\mu}_I \simeq 0$. Obtemos,

$$\boxed{\Delta E_{hfs} + \Delta E_{zee}(B) \simeq A_J m_J m_I + \mu_{B g_J m_J B}} . \quad (6.37)$$

Aqui projetamos o momento angular $\mathbf{J}$ e o spin $\mathbf{I}$ separadamente sobre a direção do campo magnético. O reacoplamento do estado $|F m_F\rangle$ para $|m_I m_J\rangle$ em campos magnéticos fortes é descrito por coeficientes de Clebsch-Gordan,

$$|F m_F\rangle = \sum_{m_I + m_J = m_F} |m_I m_J\rangle \langle m_I m_J | F m_F\rangle . \quad (6.38)$$

6.3 Interação com campos elétricos

6.3.1 Efeito Stark

Campos elétricos interagem com os elétrons do átomo,

$$\hat{V}_{stark} = -e \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathcal{E} . \quad (6.39)$$

Isso é o *efeito de Stark*. Este efeito geralmente é fraco, e sua observação requer campos fortes ou resolução espectral grande. A teoria de perturbação estacionária TPIT dá,

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | -\mathbf{d} \cdot \mathcal{E} | \psi_n^{(0)} \rangle = e \mathcal{E}_z \cdot \int_{\mathbb{R}^3} z |\psi_n^{(0)}|^2 d^3 r = 0 . \quad (6.40)$$

Isso só vale, quando os estados tem paridade bem definida e NÃO são degenerados em ℓ . Quando SÃO degenerados à respeito de ℓ , o que é o caso do hidrogênio, os estados não têm paridade definida. Por exemplo, os estados s e p contribuindo no mesmo estado $|\psi_{n,j}\rangle$ têm paridades diferentes. Neste caso, a condição (6.40) não precisa ser satisfeita, e a primeira ordem de perturbação dá um valor. É o caso do *efeito Stark linear*.

Em outros átomos, não tem esta degenerescência, e devemos calcular o *efeito quadrático de Stark* em segunda ordem TPIT,

$$|\psi_n^{(1)}\rangle = e \mathcal{E}_z \sum_{n' \neq n} |\psi_{n'}^{(0)}\rangle \frac{\langle \psi_{n'}^{(0)} | \hat{z} | \psi_n^{(0)} \rangle}{E_n - E_{n'}} . \quad (6.41)$$

e

$$E_n^{(2)} = e^2 \mathcal{E}_z^2 \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle \psi_{n'}^{(0)} | \hat{z} | \psi_n^{(0)} \rangle|^2}{E_n - E_{n'}} . \quad (6.42)$$

Para simplificar os elementos da matriz, separamos a parte radial da parte angular,

$$\langle \psi_{n'}^{(0)} | \hat{z} | \psi_n^{(0)} \rangle = \langle n' J' m'_J | \hat{z} | n J m_J \rangle = \int_0^\infty r^3 R_{n' J'} R_{n J} dr \int Y_{J' m'_J}^* \frac{\hat{z}}{r} Y_{J m_J} d\Omega . \quad (6.43)$$

A parte radial, escrita como

$$\langle n'_J J' | | \hat{z} | | n_J J \rangle \equiv \int_0^\infty r^3 R_{n'_J J'} R_{n_J J} dr , \quad (6.44)$$

e chamada de *elemento da matriz irreduzível*, não depende mais do número quântico magnético. Do outro lado, a parte angular pode ser exprimida por coeficientes de Clebsch-Gordan. O resultado é o chamado *teorema de Wigner-Eckart*,

$$\frac{|\langle n'_J J' m'_J | \hat{z} | n_J J m_J \rangle|^2}{|\langle n'_J J' | | \hat{z} | | n_J J \rangle|^2} = \frac{1}{2J' + 1} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ m_J & 0 & -m'_J \end{pmatrix} . \quad (6.45)$$

Com $[\hat{z}, \hat{L}_z] = 0$, o que foi mostrado no Exc. 3.4.3.2 achamos,

$$0 = \langle J' m'_J | [\hat{z}, \hat{J}_z] | J m_J \rangle = (m_J - m'_J) \langle J' m'_J | \hat{z} | J m_J \rangle . \quad (6.46)$$

Isso significa que para $m_J \neq m'_J$, os elementos da matriz $\langle J' m'_J | \hat{z} | J m_J \rangle$ devem desaparecer. Portanto, a matriz é diagonal em m_J . Consideramos transições dipolares com $|J - J'| \leq 1$ ¹,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} J & 1 & J+1 \\ m_J & 0 & -m_J \end{pmatrix} &= \frac{(J+1)^2 - m_J^2}{(2J+1)(J+1)} , \\ \begin{pmatrix} J & 1 & J \\ m_J & 0 & -m_J \end{pmatrix} &= \frac{m_J^2}{J(J+1)} , \\ \begin{pmatrix} J & 1 & J-1 \\ m_J & 0 & -m_J \end{pmatrix} &= \frac{J^2 - m_J^2}{J(2J+1)} . \end{aligned} \quad (6.47)$$

Estados com os mesmos $|m_J|$ levam ao mesmo efeito quadrático de Stark

$$\Delta E \sim A + B |m_J|^2 . \quad (6.48)$$

Os fatores A e B dependem do número quântico principal n e também de L, S, J . Além disso, dependem da distancia energética para todos os níveis contribuintes, por causa do denominador na equação de perturbação (6.41). Só os níveis com paridade diferente $(-1)^L$ contribuem. Nos Excs. 6.4.3.1 e 6.4.3.2 calculamos explicitamente o deslocamento de energia Stark para um átomo de hidrogênio sujeito à um campo elétrico.

6.4 Exercícios

6.4.1 Partículas carregada em campo eletromagnéticos

6.4.1.1 Ex: Lagrangiano de um elétron em campo eletromagnético

- Mostre que o lagrangiano (6.3) reproduz a força de Lorentz (6.1).
- Mostre que o hamiltoniano (6.5) reproduz a força de Lorentz (6.1).

¹Pois é possível mostrar que $\langle n'_J J' | | \hat{z} | | n_J J \rangle = 0$ para $|J - J'| > 1$.

6.4.2 Interação com campos magnéticos

6.4.2.1 Ex: Efeito Zeeman com diferentes eixos de quantização

O efeito Zeeman pode ser descrito em várias maneiras dependendo da escolha do eixo de quantização. Considere um campo magnético $\mathbf{B} = B_x \mathbf{e}_x$ e calcule o hamiltoniano de interação $V(B) = -\vec{\mu}_J \cdot \mathbf{B}$

- escolhendo o eixo de quantização $\mathbf{e}_x$ na direção do campo magnético,
- escolhendo o eixo de quantização $\mathbf{e}_z$ perpendicular à direção do campo magnético.

6.4.2.2 Ex: Deslocamento Zeeman e eixos de quantização

Escolhendo o eixo de quantização fixo $\hat{\mathbf{e}}_z$ e um campo magnético $\mathbf{B}$ em direção arbitrária calcule o hamiltoniano de interação Zeeman com um momento angular $J = 1$ e mostre, que o deslocamento de energia só depende do valor absoluto $|\mathbf{B}|$.

6.4.2.3 Ex: Acoplamento de dois elétrons

Considere um sistema de dois elétrons.

- Mostre que o operador $(\hbar A / \hbar^2) \hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2$ distingue os estados tripletos do singleto.
- Considere agora, que os elétrons sejam expostos à um campo magnético B aplicado na direção $\mathbf{e}_z$, de forma que adquiram as energias de interação com o campo $(\mu_B B / \hbar)(g_1 \hat{s}_{1z} + g_2 \hat{s}_{2z})$. Obtenha a matriz associada ao hamiltoniano total e demonstre que no regime $\hbar A \gg \mu_B B$, a representação que privilegia o momento total é mais adequada.
- Mostre que no regime $\hbar A \ll \mu_B B$, é conveniente a utilização da representação que privilegia os spins individuais do momento total.
- Trata o regime intermediário $\hbar A \simeq \mu_B B$.

6.4.2.4 Ex: Formula de Breit-Rabi

Derive a formula analítica de Breit-Rabi supondo $J = \frac{1}{2}$.

6.4.2.5 Ex: Poluição recíproca dos regimes Paschen-Back e Zeeman

- Determine a matriz de interação $\langle \tilde{m}_J \tilde{m}_I | \hat{V}_{hfs} + \hat{V}_{zee}(B) | m_J m_I \rangle$ de um átomo com spin eletrônico $\mathbf{J}$ e spin nuclear $\mathbf{I}$ na base desacoplada sem considerar os termos quadrupolares.
- Determine a matriz de interação explicitamente para o caso do ${}^6\text{Li}$ ($I = 1$) no estado fundamental ${}^2S_{1/2}$ ($A_J = h \cdot 152.137$ MHz) para um campo magnético de $B = 100$ G.
- Para o sistema definido em (b) determine os autovalores $E(B)$ da matriz de interação e os autovetores $|\alpha(B)\rangle$ na base desacoplada $|m_J m_I\rangle$.
- Para o sistema definido em (c) determine os autovetores $|\alpha(B)\rangle$ na base acoplada $|F m_F\rangle$.
- Quão boas são as regras de seleção para transições $S_{1/2} - P_{3/2}$ no regime intermediário entre Zeeman e Paschen-Back? Começamos calculando os deslocamentos de Zeeman para ambos os níveis (s denota a estrutura $S_{1/2}$, p a estrutura $P_{3/2}$)

$$\begin{aligned} {}_B \langle m_J^s m_I^s | H_{hfs} + H_B | m_J^s m_I^s \rangle_B &= E^s(B) \\ {}_B \langle m_J^p m_I^p | H_{hfs} + H_B | m_J^p m_I^p \rangle_B &= E^p(B) . \end{aligned}$$

Para o nível $P_{3/2}$ o fator de intervalo é menor. In particular for ${}^6\text{Li}$ é tão pequeno que estamos imediatamente no regime de Paschen-Back. Isso significa que a matriz ${}_\infty \langle \tilde{m}_J^p \tilde{m}_I^p | m_J^p m_I^p \rangle_B =$

$\delta_{m_J^p, \tilde{m}_J^p} \delta_{m_I^p, \tilde{m}_I^p}$ é diagonal. O elemento da matriz de transição é então,

$$\begin{aligned} {}_B \langle m_J^p m_I^p | T_q^{(E\kappa)} | m_J^s m_I^s \rangle_B &= \sum_{\tilde{m}_J^s \tilde{m}_I^s} \sum_{\tilde{m}_J^p \tilde{m}_I^p} \overline{{}_\infty \langle \tilde{m}_J^p \tilde{m}_I^p | m_J^p m_I^p \rangle_B} {}_\infty \langle \tilde{m}_J^s \tilde{m}_I^s | m_J^s m_I^s \rangle_B {}_\infty \langle \tilde{m}_J^p \tilde{m}_I^p | T_q^{(E\kappa)} | \tilde{m}_J^s \tilde{m}_I^s \rangle_\infty \\ &= \sum_{\tilde{m}_J^s \tilde{m}_I^s} {}_\infty \langle \tilde{m}_J^s \tilde{m}_I^s | m_J^s m_I^s \rangle_B {}_\infty \langle m_J^p m_I^p | T_q^{(E\kappa)} | \tilde{m}_J^s \tilde{m}_I^s \rangle_\infty . \end{aligned}$$

Os elementos da matriz no regime Zeeman puro podem ser expressos por [Deh07, unpublished],

$$\begin{aligned} \langle F^p m_F^p | T_q^{(E\kappa)} | F^s m_F^s \rangle_{=0} &= \langle m_J^p m_I^p | T_q^{(E\kappa)} | m_J^s m_I^s \rangle_0 \\ &= \begin{pmatrix} J^s & \kappa & J^p \\ m_J^s & \text{sign}(m^p - m^s) & -m_J^p \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} J^p & J^s & \kappa \\ F^s & F^p & I \end{Bmatrix}^2 \frac{(2F^s + 1)(2J^p + 1)(2\kappa + 1)}{2I + 1} . \end{aligned}$$

Que tal o regime puro de Paschen-Back?

$${}_\infty \langle m_J^p m_I^p | T_q^{(E\kappa)} | m_J^s m_I^s \rangle_\infty = ??? .$$

6.4.2.6 Ex: Diamagnetismo do estado fundamental do átomo de H e He

a. Calcule o efeito Zeeman quadrático para o estado fundamental do átomo de hidrogênio devido ao termo (geralmente negligenciado) diamagnético no hamiltoniano em primeira ordem TPIT. Escreva o deslocamento de energia como $\Delta E = -\frac{\chi}{2} B^2$ para obter a susceptibilidade diamagnética χ .

b. Estime o deslocamento de energia devido ao diamagnetismo do estado fundamental do átomo de hélio usando o orbital $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{Z_{eff}^3}{\pi a_B^3} e^{-Z_{eff}(r_1+r_2)/a_B}$ com $Z_{eff} = 2 - \frac{5}{16}$ obtido pelo método variacional. O valor medido é $\chi = 1.88 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$. Usando o hamiltoniano para um elétron atômico num campo magnético, determine, para um estado com momento angular orbital 0, o deslocamento de energia na B^2 , se o sistema fica num campo magnético uniforme representado pelo potencial vetor $\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times \mathbf{r}$. Qual é susceptibilidade diamagnética χ para um átomo de hélio no estado fundamental? Compare com valor medido.

6.4.3 Interação com campos elétricos

6.4.3.1 Ex: Efeito Stark no hidrogênio

Considere o átomo de hidrogênio imerso num campo elétrico uniforme $\mathcal{E}$ aplicado ao longo da direção $\hat{\mathbf{e}}_z$. O termo que corresponde a esta interação no hamiltoniano total é $H^{(1)} = -e\mathcal{E}z$. Para campos elétricos típicos, produzidos em laboratório, a condição $H^{(1)} \ll H_0$, que permite a aplicação da TPIT, é satisfeita. O efeito da perturbação $H^{(1)}$ denominado efeito Stark, é a remoção da degenerescência de alguns dos estados do átomo de hidrogênio. Calcule o efeito Stark para o estado $n = 2$ do átomo de hidrogênio.

6.4.3.2 Ex: Efeito Stark no nível 1s do hidrogênio

Calcule o deslocamento Stark do estado fundamental do hidrogênio tomando em conta as contribuições dos estados excitados $n = 2, 3, \dots$

6.4.3.3 Ex: Efeito Stark

Derive as Eqs. (6.47) à partir da formula dada na nota de rodapé da Sec. ??.

Parte II

Mecânica Quântica Avançada

Capítulo 7

Sistemas periódicos

Muitos sistemas físicos tratam partículas quânticas em potenciais periódicos. Exemplos são elétrons em cristais ou átomos frios em redes ópticas. A periodicidade adiciona uma riqueza de novos fenômenos.

7.1 O modelo de Bloch

O movimento de um elétron dentro de um cristal é dominado por um potencial $V(\mathbf{r})$ espacialmente periódico vindo dos átomos positivamente carregados do cristal e do campo médio produzido pelos elétrons quase-livres,

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) , \quad (7.1)$$

onde $\mathbf{R}$ é um vetor conectando dois átomos arbitrariamente escolhidos da rede. Com o hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (7.2)$$

podemos escrever a equação de Schrödinger,

$$[\hat{H} + V(\mathbf{r})]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) . \quad (7.3)$$

Como V e ∇ são invariantes à translação $U_{tr}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \equiv \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ por uma distância $\mathbf{R}$ constante, onde o operador de translação foi definido na Eq. (1.93), temos,

$$\hat{H}U_{tr}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = EU_{tr}(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) . \quad (7.4)$$

Isto é, para um autovalor não-degenerado ¹,

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) . \quad (7.5)$$

Esta relação vale para todos os vetores $\mathbf{R}$ da rede, tal que,

$$f(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2)\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2) = f(\mathbf{R}_1)\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_2) = f(\mathbf{R}_1)f(\mathbf{R}_2)\psi(\mathbf{r}) . \quad (7.6)$$

A relação $f(\mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2) = f(\mathbf{R}_1)f(\mathbf{R}_2)$ é satisfeita pelo ansatz $f(\mathbf{R}) \equiv e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$, onde $\mathbf{k}$ é um vetor arbitrário do espaço recíproco. Obtemos o famoso *teorema de Bloch*,

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} , \quad (7.7)$$

¹Isso também vale para autovalores degenerados escolhendo uma base adequada de autovetores.

que representa uma condição necessária para qualquer autofunção $\psi_{\mathbf{k}}$ da equação de Schrödinger com potencial periódico. O teorema de Bloch simplesmente postula que, fora de um fator de fase, a função de onda tem a mesma periodicidade como o potencial.

A *função de Bloch*,

$$\boxed{\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \equiv u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{com} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})} \quad , \quad (7.8)$$

automaticamente satisfaz o teorema de Bloch. Isto é, a função de onda do elétron ψ é uma onda plana $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ modulada por uma função $u_{\mathbf{k}}$ tendo a mesma periodicidade como a rede [21]. Apesar do vetor da onda eletrônica ser arbitrário, é possível (e útil) restringir o seu valor para a primeira *zona de Brillouin* definida por $\mathbf{k} \in [-\pi/\mathbf{a}, \pi/\mathbf{a}]$ onde $\mathbf{a}$ é um vetor elementar da rede. A razão é, que podemos reduzir um vetor de onda $\mathbf{k}$ numa função de onda ultrapassando a primeira zona de Brillouin por um vetor $\mathbf{G}$ adequado da *rede recíproca*,

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{G} \quad , \quad (7.9)$$

dando

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \quad . \quad (7.10)$$

Definimos agora uma outra função $u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \equiv u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ que também satisfaz o requerimento (7.8), pois sabendo que $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = n2\pi$, mostramos,

$$u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})e^{-i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \quad . \quad (7.11)$$

Portanto,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} = \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \quad . \quad (7.12)$$

7.1.1 Aproximação para elétrons quase-ligados

Supomos agora, que o comportamento do elétron próximo de um átomo não é influenciado por átomos mais afastados,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i \in \text{lattice}} c_i(\mathbf{k})\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad . \quad (7.13)$$

Isto é, negligenciamos estados de superposição do elétron em vários sítios da rede. O átomo é sujeito à um potencial $U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ localizado perto do átomo que fica na posição $\mathbf{R}_i$ e descrito pela autofunção $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ (só definida para o sítio i) com a energia E_0 ,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = E_0\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad . \quad (7.14)$$

Mesmo assim, a função $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ deve satisfazer o teorema de Bloch. Isso é o caso quando $c_i(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$ e portanto,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{i \in \text{lattice}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \quad . \quad (7.15)$$

Exemplo 23 (Ansatz para função de onda de elétrons quase-ligados): O ansatz (7.15) satisfaz o teorema de Bloch, pois,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_j) = \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}\phi(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}\phi(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad .$$

Calculamos agora a energia $E(\mathbf{k})$ de um elétron com o vetor de onda $\mathbf{k}$ inserindo a função $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ de (7.15) na equação de Schrödinger e obtemos,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = E(\mathbf{k}) \sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) . \quad (7.16)$$

$U(\mathbf{r})$ é a energia potencial do elétron ilustrada na Fig. 7.1 junto com a energia $U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ de um elétron livre.

Substituindo o termo da energia cinética de (7.16) pela energia cinética de (7.14), calculamos,

$$\sum_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} [-U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) + E_0 + U(\mathbf{r}) - E(\mathbf{k})] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = 0 . \quad (7.17)$$

Agora multiplicando esta equação com $\psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) = \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ e integrando sobre o volume do cristal obtemos,

$$\begin{aligned} [E(\mathbf{k}) - E_0] \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) dV \\ = \sum_{i,j} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) [U(\mathbf{r}) - U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) dV . \end{aligned} \quad (7.18)$$

As funções $\phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ e $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ se sobrepõem pouco, mesmo para átomos adjacentes, tal que podemos desprezar os termos $i \neq j$ no lado esquerdo. A soma então corresponde ao número N de sítios na rede. No lado direito não podemos desprezar os termos envolvendo outros sítios, pois mesmo se as funções de onda de sítios adjacentes se sobrepõem pouco, a contribuição da diferença de potenciais $|U(\mathbf{r}) - U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)|$ é bem menor para $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$ do que para $\mathbf{r} = \mathbf{R}_j$. Do outro lado, como as funções de onda $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ desaparecem rapidamente, quando $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| > |\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_i|$, podemos nos concentrar em sítios adjacentes (chamados de $\mathbf{R}_m$),

$$\begin{aligned} N[E(\mathbf{k}) - E_0] = N \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) [U(\mathbf{r}) - U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) dV \\ + N \sum_{m=\text{adjacente}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_m)} \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m) [U(\mathbf{r}) - U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)] \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) dV . \end{aligned} \quad (7.19)$$

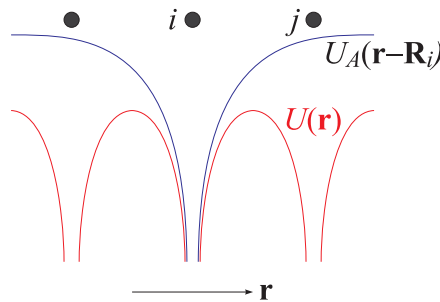


Figura 7.1: Energia potencial $U(\mathbf{r})$ de um elétron do cristal (vermelho) e energia potencial $U_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ do elétron de uma átomo livre (azul).

Agora supomos adicionalmente, que a autofunção ϕ exibe simetria radial correspondendo a

um estado s , obtemos para os autovalores da equação de Schrödinger,

$$E(\mathbf{k}) = E_0 - \alpha - \gamma \sum_{m \text{ adjacente de } i} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_m)} \quad (7.20)$$

com $\alpha = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)[U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - U(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)dV$

e $\gamma = \int \phi^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m)[U_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) - U(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)dV$.

A interpretação é a seguinte: A combinação dos átomos numa rede produz um deslocamento de energia α . Além disso, ela gera um desdobramento em uma banda de energias em função de vetor de onda reduzido $\mathbf{k}$...

7.1.2 Aproximação para elétrons quase-livres

Aqui supomos um potencial essencialmente homogêneo agindo sobre os elétrons livres e consideramos a influencia da rede periódica como pequena perturbação. O potencial periódico pode ser decomposto em uma serie de Fourier pelos vetores $\mathbf{G}$ da rede recíproca,

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}. \quad (7.21)$$

Por consequência, podemos fazer para as funções de Bloch (7.10) o seguinte chute periodico,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad \text{com} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_c}} \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (7.22)$$

onde V_c é o volume do cristal.

Sem potencial periódico, as autofunções seriam aqueles de uma partícula livre,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (7.23)$$

com as autoenergias

$$E_0(\mathbf{k}) = V_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (7.24)$$

Inserindo as funções (7.21) e (7.22) na equação de Schrödinger, obtemos,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}''} U_{\mathbf{G}''} e^{i\mathbf{G}'' \cdot \mathbf{r}} \right] \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} u_{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}' \cdot \mathbf{r}} = E(\mathbf{k}) \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (7.25)$$

ou seja,

$$\frac{1}{\sqrt{V_c}} \sum_{\mathbf{G}'} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G}')^2 - E(\mathbf{k}) \right] u_{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{\sqrt{V_c}} \sum_{\mathbf{G}''} U_{\mathbf{G}''} e^{i\mathbf{G}'' \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}'} u_{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} = 0. \quad (7.26)$$

Multiplicando agora com $\frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$ e integrando sobre o volume do cristal (sabendo $\frac{1}{V_c} \int_{V_c} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} dV = \delta_{\mathbf{G},0}$) obtemos,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - E(\mathbf{k}) \right] u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{G}'} U_{\mathbf{G} - \mathbf{G}'} u_{\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = 0, \quad (7.27)$$

para qualquer valor de $\mathbf{G}$.

Para estimar a dependência das componentes de Fourier $u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ para $\mathbf{G} \neq 0$ inserimos as autoenergias não-perturbadas na equação (7.27) somente considerando, na soma sobre $\mathbf{G}'$, os termos da primeira ordem perturbativa, isto é, aqueles contendo U_0 ou $u_0(\mathbf{k})$,

$$\frac{\hbar^2}{2m}[(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - k^2]u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) - U_0u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + U_0u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + U_{\mathbf{G}}u_0(\mathbf{k}) = 0 \quad (7.28)$$

$$u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \frac{U_{\mathbf{G}}u_0(\mathbf{k})}{\frac{\hbar^2}{2m}[k^2 - (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2]} . \quad (7.29)$$

Como os coeficientes de Fourier $U_{\mathbf{G}}$ têm, para $\mathbf{G} \neq 0$, valores pequenos, a função $u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ é não negligenciável somente para $k^2 \simeq (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2$ ou seja,

$$-2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} \simeq |\mathbf{G}|^2 . \quad (7.30)$$

Queremos agora descobrir o significado deste condição...

Para os coeficientes $u_0(\mathbf{k})$ e $u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ obtemos,

$$\begin{aligned} \left[\frac{\hbar^2}{2m}k^2 - E(\mathbf{k}) \right] u_0(\mathbf{k}) + U_0u_0(\mathbf{k}) + U_{-\mathbf{G}}(\mathbf{k})u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) &= 0 \\ \left[\frac{\hbar^2}{2m}k^2 - E(\mathbf{k}) \right] u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + U_{\mathbf{G}}u_0(\mathbf{k}) + U_0(\mathbf{k})u_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) &= 0 . \end{aligned} \quad (7.31)$$

Disso segue,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}k^2 + U_0 - E(\mathbf{k}) \right]^2 = U_{\mathbf{G}}U_{-\mathbf{G}} = 0 . \quad (7.32)$$

Como o potencial $U(\mathbf{r})$ é real, $U_{-\mathbf{G}}U_{\mathbf{G}}^*$. Portanto, introduzindo as autoenergias $E_0(\mathbf{k})$ dos elétrons livres (7.24),

$$E(\mathbf{k}) = E_0(\mathbf{k}) \pm |U_{\mathbf{G}}| . \quad (7.33)$$

Sob a influencia do potencial de perturbação periódico encontramos nas superfícies de uma zona de Brillouin um desdobramento de energias. O espectro energético desenvolve um gap proibido. Podemos entender esta observação da maneira seguinte: No cristal todas ondas eletrônicas com vetores de onda terminando numa superfície de uma zona de Brillouin são refletidas por reflexão de Bragg. No exemplo de uma rede unidimensional entendemos, que a superposição de uma onda incidente ($k = n\pi/a$) com a refletida ($k = -n\pi/a$) produz ondas estacionárias de densidade de probabilidade eletrônica ρ sendo proporcional à $\rho_1 \propto \cos^2 n\pi/a$ ou $\rho_2 \propto \sin^2 n\pi/a$. A densidade de carga ρ_1 é máxima no lugar do átomo do sítio, o que corresponde a uma energia de interação aumentada; a densidade ρ_2 é mínima no lugar do átomo. Isso explica o desdobramento.

O modelo de Bloch consegue explicar muitas propriedades de metais, semicondutores e isoladores.

7.1.3 Aplicação à redes ópticas unidimensionais

No seguinte, restringimos nós à um potencial unidimensional, $V(z) = V(z + a)$, agindo sobre (o centro de massa de) átomos. Um tal potencial pode ser gerado por dois feixes de laser de onda plana contrapropagantes com vetores de onda k_L e $-k_L$ e sintonizados ao lado vermelho de uma transição atômica. Nesta situação os átomos são atraídos aos máximos de intensidade luminosa, os anti-nós. Portanto, podemos escrever o potencial como $V(z) = -\frac{V_0}{2}|e^{ik_L z} + e^{-ik_L z}|^2 = -V_0(1 + \cos 2k_L z)$ ou, colocando $K = 2k_L$,

$$V(z) = -2V_0 \cos^2 Kz . \quad (7.34)$$

Na expansão de Fourier, $V(z) = \sum_K U_K e^{iKz}$, este potencial corresponde aos coeficientes de Fourier $U_0 = -V_0$ e $U_{\pm K} = -\frac{V_0}{2}$. Expandimos também a função de onda em ondas planas, $\psi(z) = \sum_q c_q e^{iqz}$, e inserimos essas expansões dentro da equação estacionária de Schrödinger $\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$, obtemos,

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \sum_K U_K e^{iKz} \right] \sum_q c_q e^{iqz} = \varepsilon \sum_q c_q e^{iqz} . \quad (7.35)$$

Definindo $q = k + nK$, onde $k \in [-K/2, K/2]$ e $n \in \mathbb{Z}$,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} (nK + k)^2 - V_0 \right] c_{nK+k} - \frac{1}{2} V_0 c_{nK+k-K} - \frac{1}{2} V_0 c_{nK+k+K} = \varepsilon c_{nK+k} . \quad (7.36)$$

Em notação matricial,

$$\hat{M}\mathbf{c} = \varepsilon\mathbf{c} . \quad (7.37)$$

onde a matriz fica em torno de $n = \dots, -1, 0, +1, \dots$:

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} \ddots & & & & \\ & \frac{\hbar^2}{2m}(k-K)^2 - V_0 & -\frac{1}{2}V_0 & & \\ & -\frac{1}{2}V_0 & \frac{\hbar^2}{2m}k^2 - V_0 & -\frac{1}{2}V_0 & \\ & & -\frac{1}{2}V_0 & \frac{\hbar^2}{2m}(k+K)^2 - V_0 & \\ & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad \text{com} \quad \mathbf{c} = \begin{pmatrix} \vdots \\ c_{k-K} \\ c_k \\ c_{k+K} \\ \vdots \end{pmatrix} . \quad (7.38)$$

Para potenciais rasos, $V_0 \ll \hbar^2 K^2/2m$, podemos desprezar os coeficientes V_0 na Eq. (7.36) e achamos,

$$\varepsilon \approx \hbar^2 q^2/2m , \quad (7.39)$$

o que corresponde à relação de dispersão para partículas livres. Do outro lado, olhando *no fundo* de potenciais profundos, $V_0 \gg \hbar^2 K^2/2m$, podemos aproximar harmonicamente o potencial cosenoidal por $V(z) \approx -2V_0 + \frac{m}{2}\omega^2 z^2$ com $\omega = K\sqrt{V_0/m} = \hbar^{-1}\sqrt{2V_0 E_r}$. Para este caso esperamos,

$$\varepsilon \approx -2V_0 + \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) . \quad (7.40)$$

O espectro exato de autovalores ε pode ser calculado determinando numericamente os autovalores da matriz (7.38) para a primeira zona de Brillouin, $k \in [-K/2, K/2]$, e os limites de cima são verificados.

Para estimar a largura da banda proibida, cortamos uma matriz 2×2 dentro da matriz $\hat{M}$ e desprezamos o seu acoplamento com as outras,

$$\hat{M}_s = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m}(k-K)^2 - V_0 & -\frac{1}{2}V_0 \\ -\frac{1}{2}V_0 & \frac{\hbar^2}{2m}k^2 - V_0 \end{pmatrix} . \quad (7.41)$$

Nas beiras da zona de Brillouin, $k = \frac{1}{2}K$, obtemos os autovalores $\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{m} - V_0 \pm \frac{V_0}{2}$, isto é, o band gap é $\Delta\varepsilon = V_0$ ². O teorema de Bloch diz, que a equação de Schrödinger pode ser resolvida para qualquer *estado de Bloch*. Estes são superposições de estados de momento de onda plana [3],

$$\psi_k(z) = e^{ikz} u_k(z) , \quad (7.42)$$

²Para condensados de Bose-Einstein, o procedimento deve ser generalizado tomando em conta a energia do campo médio.

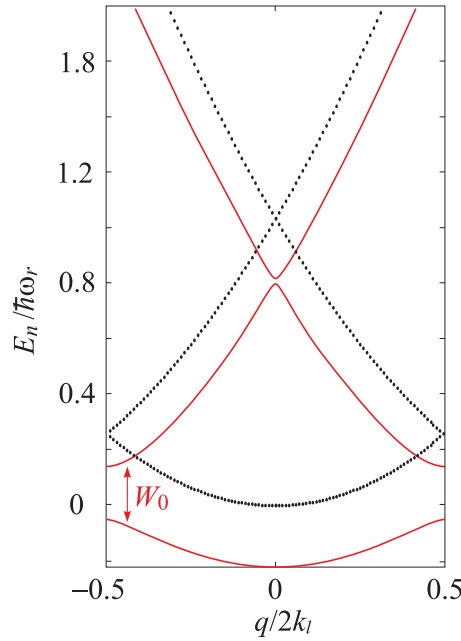


Figura 7.2: (Linha vermelha continua) Bandas de Bloch. (Linha preta pontilha) Sem potencial, $V_0 = 0$. Os parâmetros são $\omega_r = (2\pi) 20$ kHz, $\omega_{ho} = (2\pi) 12$ kHz, $\lambda_L = 689$ nm e $V_0 = 0.2\hbar\omega_r$.

com $u_k(z) = u_k(z + a)$.

O requerimento que $\psi(z)$ satisfaz a equação e Schrödinger é equivalente à condição que $\mathbf{c}$ satisfaz uma equação de autovalores. Deixando U ser a matriz dos autovetores de $\hat{M}$ e $\hat{E}$ a matriz diagonal dos autovalores: $\hat{M} = U^{-1}\hat{E}U$ dá $\hat{E}U\mathbf{c} = \varepsilon U\mathbf{c}$, tal que $U\mathbf{c}$ podem ser entendidos como autovetores.

Alternativamente, definimos $d_{nK+k} \equiv c_{nK+k+K}/c_{nK+k}$, então Eq. (7.36) fica

$$d_{nK+k-K} = \frac{V_0}{\frac{\hbar^2}{m}(nK+k)^2 - 2\varepsilon - V_0(2 + d_{nK+k})} . \quad (7.43)$$

7.1.4 Oscilações de Bloch

A *oscilação de Bloch* é um fenômeno da física do estado sólido. Se trata da oscilação de uma partícula (por exemplo, um elétron) confinado num potencial periódico (por exemplo, um cristal), quando uma força constante age sobre ele. Enquanto esse fenômeno está muito difícil observar em cristais reais devido ao espalhamento de eletrons por defeitos da rede, ele foi observado em superredes de semicondutores, em *junções de Josephson* ultrafinas e com átomos frios em redes ópticas [17, 24].

Vamos primeiro mostrar um tratamento simples para elétrons sujeito à um campo elétrico constante E . A equação de movimento unidimensional é,

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -eE , \quad (7.44)$$

com a solução,

$$k(t) = k(0) - \frac{eE}{\hbar} t . \quad (7.45)$$

A velocidade v do elétron é dada por,

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{dk} , \quad (7.46)$$

onde $\mathcal{E}(k)$ denota a *relação de dispersão* para uma dada banda de energia. Supõe, que essa tem a seguinte forma (tight-binding limit),

$$\mathcal{E} = A \cos ak , \quad (7.47)$$

onde a é o parâmetro da rede e A uma constante. Então, $v(k)$ é dado por,

$$v(k) = -\frac{Aa}{\hbar} \sin ak , \quad (7.48)$$

e a posição do elétron por,

$$x(t) = \int v(k(t)) dt = -\frac{A}{eE} \cos\left(\frac{aeE}{\hbar} t\right) . \quad (7.49)$$

Isto mostre, que o elétron está oscilando no espaço real. A frequência das oscilações é dada por,

$$\omega_B = \frac{ae|E|}{\hbar} . \quad (7.50)$$

7.1.4.1 Oscilações de Bloch de átomos em redes ópticas

Átomos neutros numa rede podem ser acelerados por gravitação. Neste caso, simplesmente substituímos a força elétrica $-eE$ no cálculo acima pela força gravitacional mg , e obtemos o resultado,

$$\omega_B = \frac{mg\lambda_L}{2\hbar} , \quad (7.51)$$

com o comprimento de onda do laser retrorefletido $\lambda_L = 2a$ fazendo a onda estacionária.

Para reproduzir a dinâmica da onda de matéria, começamos a partir da equação de Schrödinger dependente do tempo com o mesmo potencial periódico. Agora, expandimos a função de onda dependente do tempo em ondas planas. Inserindo este ansatz na equação de Schrödinger, obtem-se um conjunto de equações para os coeficientes de expansão c_n , que pode ser simulado numericamente.

Agora, também permitimos uma força externa, cujo potencial pode ser adicionado ao potencial de Schrödinger. O termo adicional pode ser removido por uma transformação para um sistema movido. Isso modifica as equações de movimento para as amplitudes de população dos momentos c_n ,

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \hat{\psi}}{\partial x^2} + \frac{\hbar W_0}{2} \sin(2k_L x) \hat{\psi} - mgx \hat{\psi} . \quad (7.52)$$

O termo adicional, que contém a frequência da oscilação Bloch ν_b aumenta linearmente no tempo. À medida que o tempo passa, uma ressonância é cruzada em $t = -n\tau_b$, e o cruzamento é periodicamente repetido em cada $n = -1, -2, 0, \dots$. Ao traçar o impulso da onda de matéria no sistema do laboratório, vemos que, sempre que a ressonância é cruzada, o momento sofre uma inversão correspondente a uma reflexão de seu movimento. Expandimos em ondas planas (de Bloch) com $|c_n(t)|^2$ a população dos estados de momento [31, 32],

$$\hat{\psi}(x, t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n(t) e^{2ink_L x} \cdot e^{imgxt/\hbar} \quad (7.53)$$

transformamos para o sistema movido e obtemos a solução dependente do tempo com a definição usual da frequência do recuo $\omega_r = \frac{\hbar k_l^2}{2m}$ e

$$\nu_b = \frac{g}{\omega_r}. \quad (7.54)$$

A equações do movimento agora se escrevem,

$$\frac{dc_n}{dt} = -4i\omega_r(n + \nu_b t)^2 c_n + \frac{W_0}{2}(c_{n+1} - c_{n-1}) \quad (7.55)$$

e o momento do centro das massas é,

$$\langle p \rangle_{lab} = \sum_n n |c_n(t)|^2 + \nu_b t \quad (7.56)$$

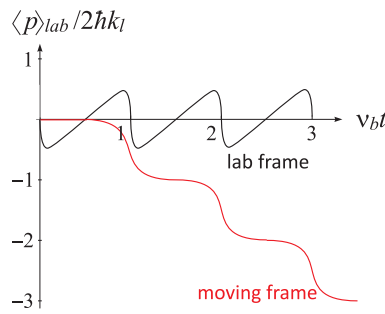


Figura 7.3: Dinâmica das oscilações de Bloch.

Damos aqui outra representação pictórica do processo de reflexão de Bragg. O requerimento de comensurabilidade dos comprimentos de onda de Broglie e da onda estacionária de luz equivale a dizer que o momento da onda de matéria é igual ao recuo de um único fóton. Em outras palavras, a onda de matéria está na beira de uma zona de Brillouin. De fato, a relação de dispersão para partículas livre é distorcida devido à periodicidade do potencial gerado pela onda estacionária de luz, de modo a abrir uma banda proibida. Como consequência, em vez de ser acelerado sem limites, o átomo entra na segunda zona de Brillouin, o que equivale a dizer que é refletido no outro lado da zona de Brillouin.

Uma pergunta importante é, de onde vem a interação da onda de matéria com a onda de luz estacionária? A interação só é possível, se o átomo tenha uma transição interna capaz de espalhar fótons dos feixes de luz. Como qualquer processo de absorção e emissão transfere um impulso de recuo para o átomo, podemos visualizar o processo como um processo Raman: um fóton do feixe laser vindo da esquerda é absorvido e reemitido para a esquerda. Isso transfere duas vezes o recuo de um fóton para o átomo, o que explica a reflexão de Bragg do átomo pela rede óptica.

Claro que existem algumas condições que precisam ser satisfeitas para observar oscilações de Bloch. A transferência de momento é eficiente no regime da passagem adiabática rápida (ARP) caracterizada pelas condições $2(\nu_b/\omega_r) \ll (W_0/4\omega_r)^2 \ll 16$. A primeira condição requer, que a força que leva os átomos a realizar as oscilações de Bloch deve ser fraca o suficiente para evitar transições interbancárias, o que garante a adiabaticidade do processo. A outra condição exige que a rede óptica seja suficientemente fraca, de modo que a dinâmica envolva apenas dois estados de momento adjacentes ao mesmo tempo e a transferência entre os dois seja bem sucedida.

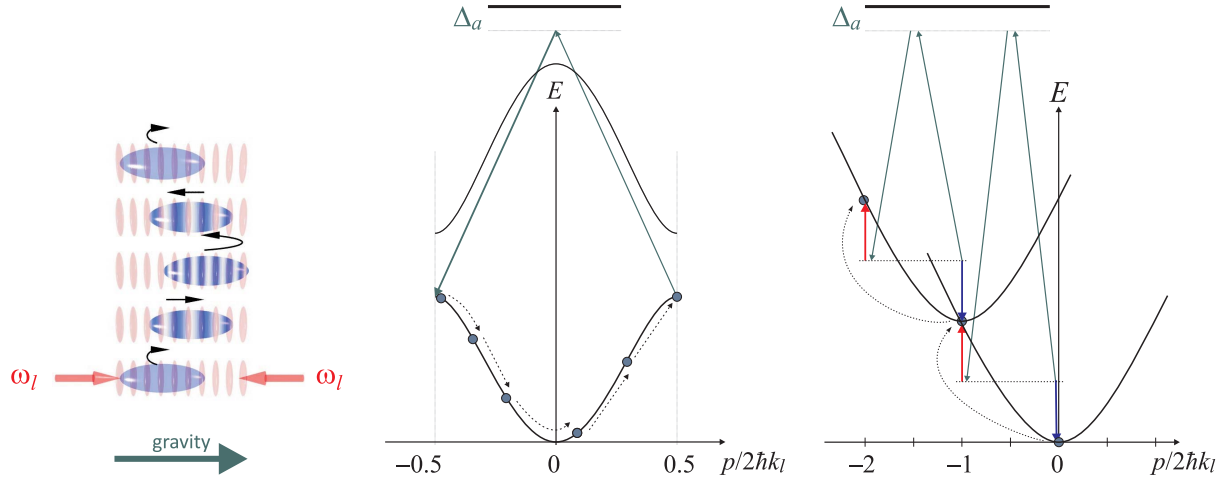


Figura 7.4: Dinâmica das oscilações de Bloch

7.2 Exercícios

7.2.1 O modelo de Bloch

7.2.1.1 Ex: Aproximação gaussiana para função de Wannier

Considere uma onda estacionária de luz produzindo um potencial dipolar da forma $V(x) = W_0 \sin^2(kx) = \frac{W_0}{2} - \frac{W_0}{2} \cos 2kx$ com $W_0 \gg E_r = (\hbar k)^2/2m$.

- Aproxima o potencial de um único sítio em torno de $x = 0$ por um potencial harmônico.
- Calcule para qual profundidade do potencial dipolar o potencial aproximado suporta pelo menos um estado ligado.
- Calcule o espaçamento dos níveis e o comprimento do oscilador harmônico a_{ho} .
- Use o estado fundamental apropriadamente normalizado deste oscilador harmônico como aproximação para a função de Wannier $\omega_{0,0}(x)$. Assuma a mesma profundidade da rede em todas as direções de uma rede cúbica 3D. Derive a formula $U^{3d} = \frac{8}{\pi} k a_d \left(\frac{W_0}{E_r} \right)^{3/4}$ a partir de

$$U^{3D} = g^{3D} \int \omega_{(0,0)}^4(x, y, z) d^3r$$

com $g^{3D} = \frac{4\pi\hbar a_d}{m}$.

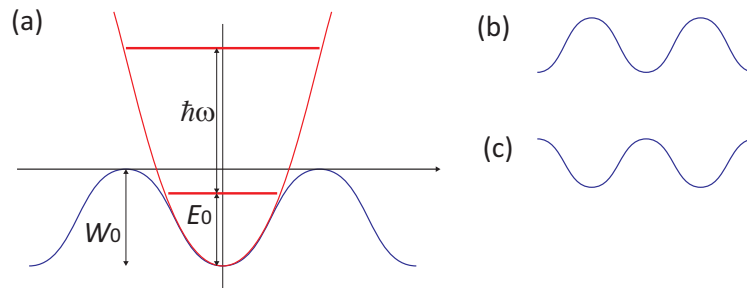


Figura 7.5: (a) Aproximação de um potencial periódico por um potencial harmônico. (b-c) Um potencial periódico infinito deve ser considerado como livre ou confinante?

7.2.1.2 Ex: Perturbative treatment of a weak lattice

A weak lattice potential with $V_0 < E_r$ can be treated in perturbation theory to motivate the resulting opening of a gap in the refolded energy parabola. The unperturbed Hamiltonian $\hat{H}_0 = p^2/2m$ contains only the kinetic energy and the perturbation is $V(x) = V_0 \sin^2(kx) = \frac{1}{2}V_0 - \frac{1}{4}V_0(e^{2ikx} + e^{-2ikx})$.

- a. Calculate $\hat{V}(x)\phi_p(x)$ and show that $\langle\phi_{p\pm\hbar k}|\hat{V}|\phi_p\rangle$ are the only non-zero matrix elements of the perturbation $V(x)$ between the eigenstates of $\hat{H}_0$ (which are the orthonormal plane waves $\phi_p = e^{ipx/\hbar}$). Neglect the constant term of the potential, which only yields a global energy shift.
- b. This coupling is relevant around those momenta p , where ϕ_p has the same energy $\phi_{p+\hbar k}$ or $\phi_{p-\hbar k}$. Show that these momenta are $p = \mp\hbar k$.
- c. Consider the perturbed system restricted to the basis $\{|p = -\hbar k\rangle, |p = +\hbar k\rangle\}$ and give the Hamiltonian as 2x2 matrix.
- d. Diagonalize the matrix and consider the difference of the eigenenergies. Use them to estimate the size of the gap, that the lattice opens between the two lowest bands.
- e. Calculate the eigenstates and interpret them by comparing the probability density to the lattice potential.

Capítulo 8

Medida quântica

Desde a fundação da mecânica quântica, a questão da relação entre o mundo e o que podemos aprender sobre ele, isto é, entre a realidade e o observador, é em primeiro plano das discussões. Cientistas como Bohr, Heisenberg, Schrödinger e Einstein ocuparam posições controversas e brigaram sobre a interpretação correta da mecânica quântica. O *processo da medição* é suposto fornecer informação sobre o mundo lá fora, mas não é claro se esta informação pode ser completa e exata ou se existem limitações ou variáveis escondidas. Também, não é claro se a medida pode ser não-invasiva ou se o medidor sempre deve atrapalhar o fenômeno sob investigação. A etapa mais importante nesta questão foi a *interpretação de Copenhagen* formulada por Bohr, Heisenberg e Born em 1927 e elaborada por von Neumann e Dirac depois. Contestada muitas vezes no passado, ela ainda permanece válida hoje em dia.

Neste capítulo vamos estudar o processo da medição visto pela mecânica quântica e discutir alguns efeitos aparentemente paradoxos, que permitem aprofundar nosso entendimento. Entre eles são o salto quântico, o gato de Schrödinger, o efeito Zeno quântico e paradoxo de Einstein-Podolski-Rosen.

8.1 O observador e a realidade

Seguinte a interpretação de Copenhagen, previsões teóricas tem um caráter probabilístico. No entanto, isto não é uma expressão da imperfeição da teoria, mas do caráter intrinsecamente indeterminístico de processos quânticos ¹. Além disso, a interpretação de Copenhagen renuncia a atribuir aos objetos do formalismo quântico, como a função de onda e os operadores, uma realidade no sentido direto. Em vez disso, os objetos do formalismo somente representam um meio de previsão probabilística dos *resultados de uma medição*. Estes resultados são os *únicos elementos verdadeiramente reais*.

A teoria quântica e as suas interpretações são, portanto, de importância fundamental para a visão de mundo científico e o conceito de natureza.

8.1.1 O gato de Schrödinger

No mundo microscópico, a relação entre a amostra e o observador é muito delicada. É dessa delicadeza que surgem efeitos quânticos que parecem paradoxos através da nossa visão clássica do mundo. Assim, não é surpreendente que uma das áreas de investigações mais fascinantes é a interface entre os mundos clássicos e quânticos, macroscópicos e microscópicos. Para os pioneiros da mecânica quântica a questão mais importante era do tipo: "Como é possível que uma partícula microscópica voa simultaneamente através de duas aberturas?". Hoje em dia,

¹Notamos que é problemático identificar imprevisibilidade e indeterminismo. É possível que não podemos prever eventos específicos, sem ter que assumir que estes eventos ocorrem de maneira aleatória.

nós acostumamos com este fato simplesmente aceitando de considerar partículas como ondas. Mas ainda não entendemos muito bem "Porque o mundo clássico é tão diferente do mundo quântico?", "Porque a mecânica quântica permite superposições quânticas de estados classicamente proibidas?", "Porque as leis fundamentais da mecânica quântica são invariáveis à respeito da flecha do tempo, enquanto o mundo macroscópico sempre vai do passado para o futuro?", "Como pode ser que na mecânica quântica permite efeitos sem causa como a emissão espontânea, enquanto o mundo cotidiano parece ser determinado?"

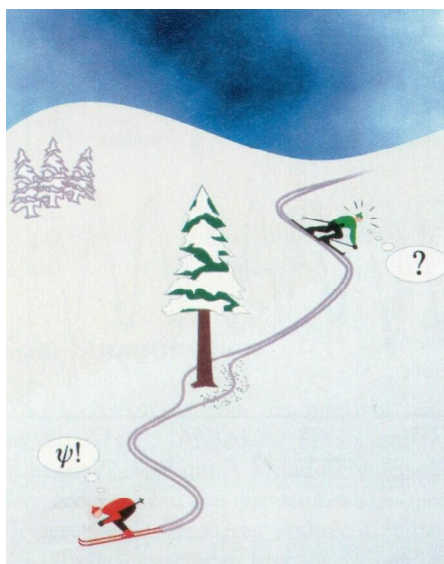


Figura 8.1: Fenda dupla.

Claramente, em algum limite, a mecânica quântica deve abranger a física clássica. Mas apesar do *teorema de correspondência de Ehrenfest*, esse fato é longe de ser trivial. Algumas previsões da física clássica e da física quântica são fundamentalmente diferentes e, em alguns casos, contraditórias. Os estados do *gato de Schrödinger* são o epítome desse fato: Em uma versão do famoso paradoxo, uma partícula atravessa uma fenda dupla. Por trás de uma das fendas é um detector. Se ele registra uma partícula, um aparelho matando um gato está acionado. Sabemos que, na realidade quântica a partícula atravessa as duas fendas em um estado de superposição, tal que o gato deveria ser num estado de superposição também. Na mecânica quântica os gatos podem estar em uma superposição de "morto" e "vivo".

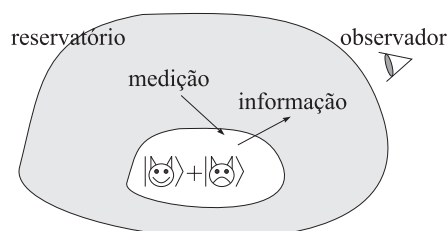


Figura 8.2: A medida de um sistema quântica pressupõe a interação do sistema com um reservatório perturbando a sua dinâmica.

Acreditamos hoje que as respostas das perguntas acima são, de alguma maneira escondidas nos processos que destroem as superposições dos gatos de Schrödinger na transição do mundo

microscópico até o mundo macroscópico. No entanto, os detalhes deste processo de destruição das coerências quânticas, chamado de *decoerência*, são muito complicadas e representam um assunto de pesquisa contemporânea. Na pesquisa moderna, isso é uma das motivações para tentar criar em laboratórios os maiores (quase macroscópicos) sistemas quânticos possíveis, colocar-lhes em estado de gato de Schrödinger e estudar a sua decoerência ².

8.1.1.1 Medida quântica

Cada sistema não perturbado segue a equação de Schrödinger. Uma vez que o hamiltoniano foi determinado, a solução formal,

$$|\psi\rangle = e^{-iHt/\hbar}|\psi_0\rangle, \quad (8.1)$$

permite calcular a evolução temporal, isto é, a trajetória da função de onda. A evolução é *coerente e reversível* no tempo.

Agora, o processo da medida de uma estado quântico puro acontece —seguinte a interpretação de Copenhague e como já discutido na Sec. 1.2.7— em dois passos consecutivos: No **primeiro passo**, a interação da amostra quântica com o medidor destrói todas as coerências e projeta o estado puro numa mistura estatística de estados próprios do dispositivo de medida ³. Seguinte von Neumann, o impacto do aparelho de medição sobre o sistema quântico é tão forte, que a evolução coerente é interrompida e o sistema quântico se projeta sobre o grau de liberdade, que o aparelho quer medir, e.g., a posição ou o momento de uma partícula, mas não os dois no mesmo tempo. A projeção transforma um estado quântico puro $|\psi\rangle$ dentro de uma mistura estatística de auto-estados, ρ ,

$$\rho_{amostra} = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)| \curvearrowright \rho_{proj} = \sum_k |\langle\psi|k\rangle|^2 |k\rangle\langle k|. \quad (8.2)$$

Este processo é irreversível, isto é, separa o passado do futuro. Esta evolução não é descrita pela equação de Schrödinger. Em vez disso, a redução súbita do estado deve ser postulada, como feito no famoso axioma de von Neumann.

Num **segundo passo**, o observador olha para o dispositivo de medição confirmando um dos resultados possíveis. Assim, ele transforma o estado em um auto-estado do dispositivo:

$$\rho_{proj} \curvearrowright \rho_{medidor} = |k\rangle\langle k|. \quad (8.3)$$

A partir deste momento, podemos de novo deixar o sistema quântico sozinho até a próxima medida.

Visto dentro do sistema da amostra, a evolução do processo de medida é *descontínua*, pois destrói todas coerências possíveis entre seus estados. De fato, o problema vem do comportamento não-ideal do dispositivo de medida (simbolizado por $|\uparrow\rangle$ antes da medida). Uma medida ideal não-invasiva ⁴ deixaria o estado quântico $|\psi\rangle$ inalterado:

$$|\psi\rangle|\uparrow\rangle \xrightarrow{H} |\psi\rangle|\nearrow\rangle, \quad (8.4)$$

enquanto o dispositivo de medida muda para um estado ($|\nearrow\rangle$ depois da medida) indicando o estado atual da amostra. No entanto, isto é normalmente, impossível sem correlação previamente estabelecida entre $|\psi\rangle$ e $|\uparrow\rangle$. Num dispositivo de medida real, o acoplamento entre $|\psi\rangle$ e $|\uparrow\rangle$ requer que estes sistemas sejam não ortogonais.

²Existem tentativas de introduzir o conceito da seta temporal também no mundo microscópico: "In an isolated system, spontaneous processes occur in the direction of increasing entropy." [26].

³Notamos, que somente se *todas* as observáveis comutandas do sistema são medidas e registradas, torna-se $\rho_{medidor}$ um estado puro. Senão $\rho_{medidor}$ continua sendo uma mistura parcial.

⁴Vide a discussão da *medida de não-demolição quântica*.

8.1.1.2 Decoerência induzida pelo medidor

Uma vista mais moderna da medida quântica é a seguinte: O mundo exterior (chamado de reservatório) lê o sistema quântico causando, devido a esta transferência de informação, uma destruição não-reversível de coerência. Por consequência, o operador densidade condensa sobre a sua diagonal. Do outro lado, o sistema inteiro (incluindo o reservatório) sempre evolui coerentemente seguindo a equação de von Neumann com o hamiltoniano de tudo $\mathcal{H}_{tudo}$:

$$\dot{\rho} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_{tudo}] . \quad (8.5)$$

Sendo $\mathcal{H}_{amostra}$ o pequeno sistema quântico sob investigação, uma descrição completa do processo de medida necessita a inclusão do observador, isto é, o hamiltoniano total é

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{amostra} \otimes \mathcal{H}_{medidor} = \begin{pmatrix} \text{amostra} & 0 \\ 0 & \text{medidor} \end{pmatrix} . \quad (8.6)$$

Idealmente, o sistema evolui independentemente sem perturbação do medidor que representa um reservatório. Infelizmente, isso também significa que o medidor evolui independentemente, isto é, ele não está influenciado pelo sistema e, portanto, não fornece informação sobre o sistema. Para permitir a transferência de informação, precisamos acoplar os espaços respectivos por uma interação Ω , tal que,

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \text{amostra} & \Omega \\ \Omega & \text{medidor} \end{pmatrix} . \quad (8.7)$$

Traçando sobre os graus de liberdade do universo menos aqueles do sistema quântico, obtemos uma equação mestre,

$$\dot{\rho}_{amostra} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}_{amostra}] + \mathcal{L}_{reserv} \rho . \quad (8.8)$$

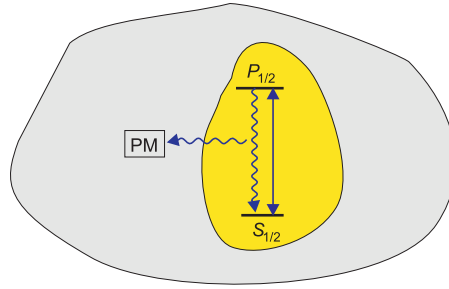


Figura 8.3: A emissão espontânea pode ser visto como acoplamento do sistema sob investigação a um reservatório externo.

Exemplo 24 (Medida quântica num sistema de dois qubits): Para discutir isso num exemplo, consideramos o sistema mais simples imaginável: Dois átomos de dois níveis, onde o primeiro representa o sistema que nós queremos medir e o segundo o medidor. Introduzimos a seguinte base:

$$|1\rangle \equiv |\downarrow\rangle|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |2\rangle \equiv |\uparrow\rangle|\downarrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |3\rangle \equiv |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad |4\rangle \equiv |\uparrow\rangle|\uparrow\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} .$$

O hamiltoniano dos átomos independentes é,

$$\mathcal{H} = |\downarrow\rangle\langle\downarrow| \otimes |\uparrow\rangle\langle\uparrow| .$$

A discussão sobre a interpretação correta do processo de medida ainda está em andamento. Teorias modernas descrevem a redução do estado em termos de *decoerência quântica* devido a interações do sistema com o meio ambiente. Outras interpretações envolvem *histórias decoerentes* ou assumem *mundos múltiplos* [29]. Na prática, o interesse atual na decoerência quântica é motivado pelo fato que este fenômeno pode se revelar o fator limitante fundamental para utilidade de computadores quânticos. Outra área interessante onde a mecânica quântica encontra a física clássica é a ocorrência do caos quântico.

8.1.2 O salto quântico

Obviamente, o processo da medida quântica inclusive a descontinuidade na projeção do estado poderia ser completamente entendido dentro de um tratamento completo do sistema que incluiria o dispositivo de medida. Na prática, isto é ilusório devido ao número excessivo de graus de liberdade do dispositivo clássico de medida (p.ex., um gato de Schrödinger).

Do outro lado, muitas características da medição quântica podem ser ilustradas num simples átomo de três níveis com uma transição fraca, representando a amostra quântica, e uma transição forte, representando o medidor. A tese defendida no seguinte é, que este sistema de três níveis, chamado de *amplificador quântico*, dá uma visão profunda do que acontece no processo da redução do estado e, por isso, pode ser considerado paradigmático para a medida quântica.

Para discutir melhor a dinâmica deste sistema, vamos primeiramente introduzir o método da simulação de Monte-Carlo da função de onda.

8.1.2.1 Simulação quântica de Monte-Carlo do sistema de dois níveis

A ocorrência possível de emissão espontânea produz uma dinâmica chamada de *trajetória quântica*, que pode ser descrita por um *hamiltoniano efetivo* não-hermitiano,

$$H_{eff} = \hbar\Delta\sigma_z + \hbar\Omega\sigma^+ + c.c. - \frac{i}{2}\Gamma\sigma_z = \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \Omega & \Delta - i\frac{\Gamma}{2} \end{pmatrix} . \quad (8.9)$$

O problema deste hamiltoniano é, que a norm está diminuindo

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi_0|e^{-iHt}e^{iHt}|\psi_0\rangle \longrightarrow e^{-\Gamma t} . \quad (8.10)$$

A perda da normalização durante a evolução até a ocorrência do próximo salto quântico é devido a dissipação de energia dentro do reservatório,

$$Tr \rho_{amostra} \rightarrow 0 \quad \text{enquanto} \quad Tr \begin{pmatrix} \rho_{amostra} & 0 \\ 0 & \rho_{reserv} \end{pmatrix} = 1 , \quad (8.11)$$

e representa uma medida da probabilidade que um processo irreversível tem sido ocorrido. Na simulação resolvemos este problema por renormalização continua [25, 11].

Cada salto quântico projeta sobre o estado fundamental e constitui uma medição, pois nos fala que fluorescência tem sido detectada. O nosso sistema de três níveis, portanto, pode ser considerado o protótipo de um aparelho de medida quase ideal, o objeto medido sendo a população do estado metaestável e o dispositivo de medição sendo a transição dipolar. Medições

demasiadamente frequentes perturbam a evolução coerente do sistema e inibem a sua dinâmica: O estado metaestável não pode mais ser excitado: Quanto mais um observador tenta extrair informação do sistema, tanto mais este para de evoluir. Este efeito é conhecido como efeito de Zeno quântico.

O procedimento da simulação é ilustrado pelo seguinte diagrama,

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{redução} & & \text{evolução dinâmica} & & \text{renormalização} \\
 |\psi(t)\rangle \leftarrow |S_{1/2}\rangle & \longrightarrow & |\psi(t+dt)\rangle = e^{-iH_{eff}t/\hbar}|\psi(t)\rangle & \longleftarrow & |\psi(t)\rangle \leftarrow \frac{|\psi(t+dt)\rangle}{\langle\psi(t+dt)|\psi(t+dt)\rangle} \\
 \uparrow & & \downarrow & & \uparrow \\
 \text{não} & \longleftarrow & \langle\psi(t+dt)|\psi(t+dt)\rangle \stackrel{?}{>} \zeta & \longrightarrow & \text{sim} \\
 & & \text{variável estocástica} & &
 \end{array} \tag{8.12}$$

A simulação só produz uma das várias trajetórias possíveis do sistema. A evolução da matriz densidade segue na média sobre todas as trajetórias possíveis, $\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$. A emissão espontânea é tomada em conta pela permissão ao sistema de reduzir (ou projetar) seu estado sobre um autoestado com a probabilidade ζ , que corresponde a probabilidade acumulada para emissão espontânea. ζ é simulada por um número quântico uniformemente distribuído. A modificação de $|\psi(t)\rangle$ por *não observação* de emissão espontânea reduz a população do estado excitado de $1 - \frac{1}{2}\Gamma dt$.

8.1.2.2 O sistema de três níveis: O epitome da medida quântica

A respeito da interação misteriosa entre a amostra e o medidor, muito pode ser entendido por uma comparação entre dois procedimentos possíveis: 1. tratar a amostra e o medidor separadamente e explicar a extração de informação seguinte o postulado de von Neumann; 2. tratar a amostra e o medidor por uma teoria unificada.

Um dos sistemas mais simples imagináveis permitindo esta comparação é o *sistema de três níveis* com duas transições excitadas por campos de radiação e conectadas por um estado fundamental comum. Como ilustrado na Fig. 8.4(a) este sistema de três níveis pode ser um átomo com uma transição forte (p.ex., a transição $S_{1/2} - P_{1/2}$ num íon de bário Ba^+) e uma transição fraca (p.ex., a transição quadrupolar proibida $S_{1/2} - D_{5/2}$ no mesmo átomo). Chamamos a transição forte de *objeto sob medida* e a transição fraca de *dispositivo de medida*. Claramente, este sistema permite estudar o processo de medida de von Neumann inclusive a observação direta de saltos quânticos. No mesmo tempo, ele é suficientemente simples para se prestar a uma descrição teórica completa. Assim, o sistema de três níveis se torna o *epitome de um dispositivo de medida quântica*.

A pergunta agora é:

1. se existem processos de redução súbita de estados na realidade e se eles podem ser observados em *saltos quânticos* entre estados ⁵;
2. ou se eles devem desaparecer dentro de uma teoria de tudo.

Tornamos nossa atenção para o átomo de três níveis: Obviamente, o átomo vai preferencialmente espalhar fótons na transição forte. No entanto, quando o elétron de valência é "arquivado" ou "engavetado" no estado excitado, nada de fluorescência pode ser observada na transição

⁵"If we have to go on with these damned quantum jumps, then I'm sorry that I ever got involved." (E. Schrödinger, 1952).

forte dipolar. Entendemos a transição fraca como o *objeto* sendo medido pelo *medidor*, que neste caso, é a transição forte.

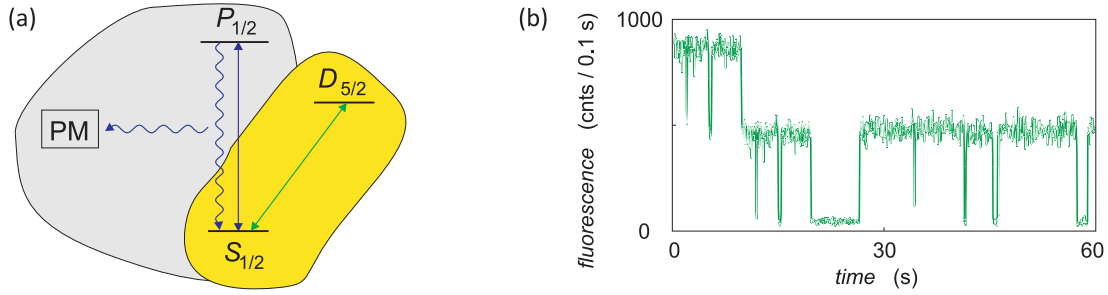


Figura 8.4: (a) Medida quântica no exemplo do átomo de três níveis incorporando uma transição fraca observada e uma transição forte observando. (b) Signal *Random Telegraph* na fluorescência ressonante devido a saltos quânticos.

8.1.2.3 Simulação quântica de Monte-Carlo do amplificador quântico

Para evitar o impedimento da evolução do sistema (transição fraca) pela presença do laser medindo a transição forte podemos implementar so chamado *amplificador quântico* de Dehmelt, que consiste em irradiar de maneira alternante o laser de *sistema* (na fase $S - D$) e o laser de *medida* na fase ($S - P$). A ausência do laser $S - P$ permite evitar alargamento de saturação⁶, desdobramento Stark dinâmico, e deslocamento de luz (light shift).

A irradiação alternada dos lasers $S - D$ e $S - P$ também pode ser tratada pelo método de simulação quântica de Monte-Carlo da função de onda (8.12) usando o hamiltoniano

$$\hat{H}_{eff} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\Omega_{sp} & \frac{1}{2}\Omega_{sd} \\ \frac{1}{2}\Omega_{sp} & -\Delta_{sp} - \frac{i}{2}\Gamma_{sp} & 0 \\ \frac{1}{2}\Omega_{sd} & 0 & -\Delta_{sd} \end{pmatrix}, \quad (8.13)$$

onde as frequências de Rabi Ω_{sd} e Ω_{sp} são ligadas alternativamente.

Na simulação 8.5 os saltos quânticos para estados engavetados aparecem com períodos longos sem população no $P_{1/2}$ (primeiro período $S - P$, onde a população do $S_{1/2}$ ilustrada pela curva vermelha tende para 0 para tempos longos). Isto é, está redução do estado por *não-observação* precisa de um tempo de evolução finito, que simplesmente vem da incerteza se a não observação é realmente devido a um engavetamento ou a ausência accidental de processos de espalhamento na transição $S - P$: Afinal não é previsível, quando o próximo fóton da emissão espontânea será emitido, mesmo o tempo de vida do estado excitado sendo curto. Só que para tempos de observação mais longos é cada vez mais improvável, que a ausência de fótons *não* é devido a um engavetamento. É esta improbabilidade que faz convergir a população rapidamente para o estado metaestável. No segundo período observamos transições rápidas para o $P_{1/2}$ seguidas de decaimentos súbitos para o estado fundamental. Estes correspondem a fótons espalhados pela transição forte.

⁶Isso é equivalente ao efeito quântico de Zeno, pois o alargamento de saturação (ou efeito Stark dinâmico) do nível fundamental, que é comum as duas transições forte e fraca, reduz o *overlap* espectral entre transição e laser e portanto a probabilidade de excitação do nível metaestável.

8.1.2.4 Comparação com equações de Bloch

Alternativamente a simulação quântica da equação de Schrödinger efetiva, a evolução pode ser descrita por uma matriz densidade, cuja evolução é governada pela *equação mestre*, neste contexto chamada de equação de Bloch traços verdes na Fig. 8.5. Obviamente, como esta equação trata médias de muitas trajetórias, não pode produzir saltos quânticos. No entanto, a equação mestre descreve o conjunto *objeto-medidor*, mostrando que também podemos considerar o conjunto, isto é, os dois sistemas de dois níveis como partes do mesmo sistema de três níveis.

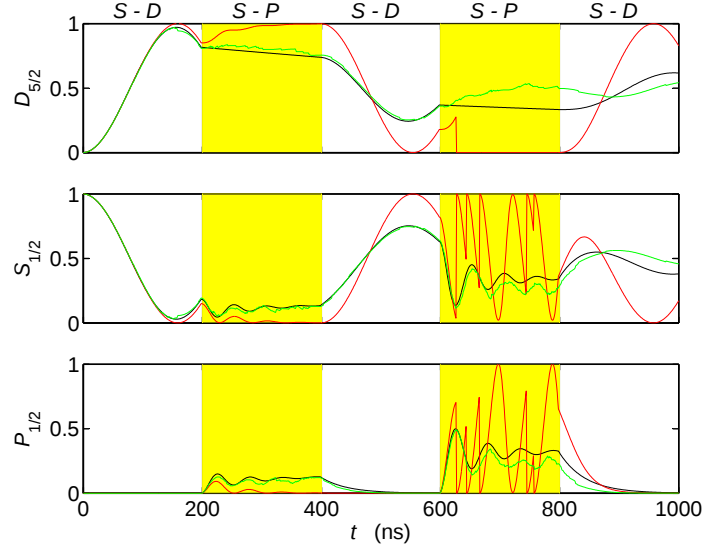


Figura 8.5: Amplificador quântico comparando simulações quânticas de Monte-Carlo (linhas vermelhas) e as equações de Bloch (linhas pretas), que coincidem bem com as médias sobre 100 trajetórias de Monte-Carlo (linhas verdes). Os períodos $S - D$ (fundo branco) representam a evolução livre do sistema quântico, os períodos $S - P$ (fundo amarelo) representam os períodos de medição.

Neste sistema global o postulado de von Neumann da redução do estado é substituído por uma separação da escala temporal dentro da qual a medida é feita e da escala dentro da qual o processo observado acontece.

8.1.2.5 Interpretação dos saltos quânticos

All information on individual atoms is gathered from observed spontaneously emitted fluorescence photons. This observation projects the internal energy state, but this concept is not included in the Bloch equations description. However, these can be generalized in the following way [28] oder [38]. One projects the total density operator ρ_{AF} of atom plus field (i.e. the vacuum mode reservoir) onto the subspace of states having exactly n photons in the reservoir,

$$\rho^{(n)} = \text{Trace}_F (P^{(n)} \rho_{AF}) , \quad (8.14)$$

and entwickelt aus der von Neumann-Gleichung die Mastergleichung für den atomaren Zustand $\rho^{(n)}$ unter der Nebenbedingung fester Photonenzahl n im Feld. Aus der Mastergleichung werden nun (analog zum in Kapitel III.1 beschriebenen Verfahren) die Bewegungsgleichungen für den Bloch-Vektor $\rho^{(n)}$ hergeleitet. Sie unterscheiden sich nur in einem Term von den Bloch-Gleichungen: Der Ausdruck $\Gamma_{12}\rho_{22}^{(n)}$, der den spontanen Zerfall der Besetzung des angeregten

Niveaus der Monitorresonanz beschreibt, wird ersetzt durch den Ausdruck $\Gamma_{12}\rho_{22}^{(n-1)}$:

$$\frac{d}{dt}\varrho^{(n)} = (L - |1\rangle\Gamma_{12}\langle 2|)\varrho^{(n)} + |1\rangle\Gamma_{12}\langle 2|\varrho^{(n-1)}, \quad (8.15)$$

Die Spurbedingung ist für den Unterraum mit der Photonenzahl n verletzt: $\sum_j \rho_{jj}^{(n)} \neq 1$. Die physikalische Erklärung dafür ist folgende. Während induzierte Emission und Absorption die Photonenzahl im kombinierten System Atom-Laserlichtfeld erhalten, führt Spontanemission zur Abnahme der Photonenzahl. Der Reduktion des atomaren Überlagerungszustandes in den gewöhnlichen Bloch-Gleichungen entspricht in den modifizierten Gleichungen (8.14) der Kollaps des durch $\varrho^{(n)}$ beschriebenen Unterraums mit der Zeitkonstanten Γ_{12} und der Übergang des Systems zu einem anderen Unterraum $\varrho^{(n-1)}$, dessen Evolution durch eine andere, entsprechende Differentialgleichung für $n-1$ Photonen gelenkt wird. Jeder Fluoreszenznachweis zum Zeitpunkt $t = 0$ legt die Anfangsbedingung für die weitere Entwicklung des Systems auf $\rho^{(n)}(0) = 0$ und $\rho^{(n-1)}(0) = |1\rangle\langle 1|$ fest. Die Wahrscheinlichkeitsdichte $c(t)$ für die erneute Beobachtung einer Spontanemission zum Zeitpunkt t mit der Nachweiseffizienz η , oder mit anderen Worten die Häufigkeitsverteilung der Dauer der Dunkelzeiten im Fluoreszenzsignal kann zur Lösung $\varrho^{(n)}$ des homogenen Teils von Gleichung (8.14) in Beziehung gesetzt werden:

$$c(t) = \eta\Gamma_{12}\tilde{\rho}_{22}^{(n)}(t) = \eta\sum_{j=1}^4 \frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{jj}^{(n)}(t), \quad (8.16)$$

Der zweite Schritt folgt unmittelbar aus dem homogenen Teil von Gleichung (8.14).

8.1.3 Medidas fracas

Medições fortes deixam o sistema quântico medido num auto-estado sem incerteza. Mas é possível imaginar, que o dispositivo de medido não interage fortemente com sistema quântico, tal que o sistema não é fortemente perturbado. O preço a pagar será, que o resultado da medida fica incerto (*teorema no free lunch*).

Consideramos o uso de uma ancilla (donzela, grau de liberdade adjunto), por exemplo, um campo ou uma corrente, para sondar um sistema quântico. A interação entre o sistema e a sonda correlaciona os dois sistemas.

8.1.3.1 Interação fraca e medida por acoplamento de uma ancilla

Consideramos um sistema inicialmente no estado quântico $|\psi\rangle$ e uma ancilla inicialmente no estado $|\phi\rangle$, tal que o estado combinado é, $|\Psi\rangle = |\psi\rangle \otimes |\phi\rangle$. Os dois sistemas interagem através do hamiltoniano $H = A \otimes B$, que gera a evolução temporal $U(t) = e^{-ixtH}$ (em unidades onde $\hbar = 1$), onde x é a *força da interação* (em unidade de frequência angular). Assumimos um tempo de interação fixo $t = \Delta t$ tal, que $\lambda = x\Delta t$ é muito pequeno, isto é, $\lambda^3 \approx 0$. A expansão de U em λ dá,

$$U \approx \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} - i\lambda H - \frac{\lambda^2}{2} H^2 + O(\lambda^3) = \mathbf{1} \otimes \mathbf{1} - i\lambda A \otimes B - \frac{\lambda^2}{2} A^2 \otimes B^2. \quad (8.17)$$

Quando é suficiente expandir a transformação unitária em baixas ordens de teoria de perturbação, falamos de *interação fraca*. Como λ e λ^2 são pequeno, o estado combinado depois da interação não será muito diferente do estado inicial,

$$|\Psi'\rangle = (\mathbf{1} \otimes \mathbf{1} - i\lambda A \otimes B - \frac{\lambda^2}{2} A^2 \otimes B^2)|\Psi\rangle. \quad (8.18)$$

Agora fazemos uma medida sobre a ancilla para extrair informação do sistema. Isto é chamado de *medida mediada por ancilla*. Consideramos medidas na base $|q\rangle$ (do sistema da ancilla), tal que $\sum_q |q\rangle\langle q| = \mathbf{1}$. A ação da medida sobre o sistema total é descrita pela ação do projetor $\Pi_q = \mathbf{1} \otimes |q\rangle\langle q|$ sobre $|\Psi'\rangle$. Seguinte a teoria da medida quântica, o estado condicional depois da medida é,

$$\begin{aligned} |\Psi_q\rangle &= \frac{\Pi_q |\Psi'\rangle}{\sqrt{\langle \Psi' | \Pi_q | \Psi' \rangle}} = \frac{\mathbf{1} \otimes |q\rangle\langle q| \left(\mathbf{1} \otimes \sum_k |k\rangle\langle k| - i\lambda A \otimes B - \frac{\lambda^2}{2} A^2 \otimes B^2 \right)}{\mathcal{N}} |\psi\rangle \otimes |\phi\rangle \quad (8.19) \\ &= \frac{\mathbf{1} \otimes \sum_k |q\rangle\langle q|k\rangle\langle k| - i\lambda A \otimes |q\rangle\langle q|B - \frac{\lambda^2}{2} A^2 \otimes |q\rangle\langle q|B^2}{\mathcal{N}} |\psi\rangle \otimes |\phi\rangle \\ &= \frac{\mathbf{1}\langle q|\phi\rangle - i\lambda A\langle q|B|\phi\rangle - \frac{\lambda^2}{2} A^2\langle q|B^2|\phi\rangle}{\mathcal{N}} |\psi\rangle \otimes |q\rangle, \end{aligned}$$

onde $\mathcal{N} = \sqrt{\langle \Psi' | \Pi_q | \Psi' \rangle}$ é o fator de normalização para a função de onda. Note, que o estado da ancilla recorde o resultado da medida. O objeto

$$M_q \equiv \langle q|e^{-iA\otimes B}|\phi\rangle \simeq \mathbf{1}\langle q|\phi\rangle - i\lambda A\langle q|B|\phi\rangle - \frac{\lambda^2}{2} A^2\langle q|B^2|\phi\rangle \quad (8.20)$$

é um operador sobre o espaço Hilbert total e chamado de *operador de Kraus*. A respeito dos operadores de Kraus o estado do sistema combinado depois da medida é,

$$|\Psi_q\rangle = \frac{M_q |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | M_q^\dagger M_q | \psi \rangle}} \otimes |q\rangle. \quad (8.21)$$

Os objetos $E_q = M_q^\dagger M_q$ são elementos da chamada *POVM* ou *Positive Operator Valued (Probability) Measure* e deve obedecer $\sum_q E_q = \mathbf{1}$, tal que as probabilidades correspondentes se adicionam para unidade: $\sum_q \Pr(q|\psi) = \sum_q \langle \psi | E_q | \psi \rangle = 1$. O sistema da ancilla não é mais correlacionado com o sistema primário. Ele simplesmente recorde o resultado da medida, tal que podemos calcular o traço sobre ele. Fazendo isso, chegamos ao estado condicional do sistema primário sozinho,

$$|\psi_q\rangle = \frac{M_q |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | M_q^\dagger M_q | \psi \rangle}}, \quad (8.22)$$

que ainda etiquetamos com o resultado da medida q . De fato, estas consideração permitem derivar uma *trajetória quântica*.

8.1.3.2 Operador de Kraus para medida de posição

Como exemplo canônico de um operador de Kraus usamos [4, 9] pegamos $H = x \otimes p$, onde a posição e o momento satisfazem a relação de comutação, $[x, p] = i$. A função inicial da ancilla seja uma distribuição gaussiana,

$$|\phi\rangle = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} \int dq' e^{-q'^2/4\sigma^2} |q'\rangle \quad (8.23)$$

A função de onda de posição da ancilla é,

$$\phi(q) = \langle q|\phi\rangle = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} e^{-q^2/4\sigma^2}. \quad (8.24)$$

Os operadores de Kraus são (em comparação com a discussão precedente colocamos $\lambda = 1$)

$$M(q) = \langle q | e^{-ix \otimes p} | \phi \rangle = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/4}} e^{-(q-x)^2/4\sigma^2}, \quad (8.25)$$

pois o operador $e^{-ix \otimes p}$ faz uma translação espacial quando aplicado no grau de liberdade da posição. Os elementos POVM correspondentes são,

$$E(q) = M_q^\dagger M_q = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-(q-x)^2/2\sigma^2}, \quad (8.26)$$

que obedecem $\int dq E(q) = \mathbf{1}$.

Calcular $\langle \psi_q | \psi_q \rangle = \langle \psi' | M(q)^\dagger M(q) | \psi' \rangle$.

Note que $\lim_{\sigma \rightarrow 0} E(q) = |x = q\rangle \langle x = q|$. Isto é, num limite particular, estes operadores convergem para uma medida forte da posição. Para $\sigma \rightarrow \infty$, falamos de medida fraca.

Outro exemplo seria o átomo de três níveis do exemplo do amplificador quântico de Dehmelt.

8.2 Medições repetidas

8.2.1 Efeito Zeno quântico

O famoso problema inventado pelo filósofo grego Zeno (490-430 AC) vai assim: Aquiles e uma tartaruga organizam uma corrida. O Aquiles arrogante deixa uma vantagem de 100 metros para a tartaruga, mas ele acha que nunca vai conseguir ultrapassar a tartaruga. Pois no instante que ele cobriu os 100 metros a tartaruga avançou de 10 metros, e assim para frente. Na versão quântica podemos imaginar um Gedankenexperiment onde um feixe laser passa através de uma serie infinitamente densa de n polarizadores, cada um sendo rotado por um ângulo $\frac{\pi}{2n}$ à respeito do precedente. Cada polarizador representa uma medida instantânea da polarização do feixe. O resultado deste arranjo é que a medição contínua do sistema governa a sua evolução e roda a polarização por um ângulo de $\pi/2$. Um experimento similar pode ser imaginado por uma serie de medidas de Stern-Gerlach do spin de um átomo.

Em cada versão do *efeito Zeno*, o sistema está inibido de se desenvolver livremente por causa de medidas frequentes do seu estado atual. Aquiles certamente seria capaz de ultrapassar a tartaruga se ele não sempre olhasse para ela para avaliar a distância restante [19]⁷.

Consideramos um sistema descrito pelo hamiltoniano $\hat{H}$. A equação de Schrödinger descreve a evolução temporal da função de onda $|\psi(t)\rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} |\psi_0\rangle$. Podemos então calcular a amplitude e a probabilidade do estado permanecer no estado inicial,

$$\langle \psi_0 | \psi(t) \rangle = \langle \psi_0 | e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi_0 \rangle \quad \text{e} \quad P(t) = |\langle \psi_0 | \psi(t) \rangle|^2. \quad (8.27)$$

Para tempos curtos podemos expandir

$$\langle \psi_0 | \psi(\delta t) \rangle = \langle \psi_0 | -\frac{i}{\hbar} \hat{H} \delta t | \psi_0 \rangle - \frac{1}{2\hbar^2} \hat{H}^2 \delta t^2 | \psi_0 \rangle + \dots = \langle \psi_0 | + |\delta \psi \rangle, \quad (8.28)$$

⁷O efeito de Zeno quântico foi frequentemente usado para justificar a relevância física do postulado de redução do estado. Foi mostrado, no entanto, que este postulado não é essencial para o entendimento do efeito quântico de Zeno [5]. O efeito já segue diretamente da equação de Schrödinger e portanto tem uma natureza puramente dinâmica. Isso mostra que a projeção é um construto puramente matemático sem realidade física. Isso pode ser visto na discussão do amplificador quântico proposto pelo *Hans Dehmelt* que considerou um sistema atômico de três níveis excitado numa transição fraca e medido por saltos quânticos numa transição forte (vide Sec. 4.4.3).

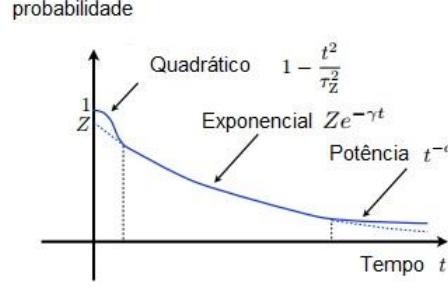


Figura 8.6: Decaimento quadrático da população de um estado sujeito à decaimento.

tal que

$$\langle \psi_0 | \psi(t) \rangle \simeq 1 - \frac{i}{\hbar} \hat{H} \delta t - \frac{1}{2\hbar^2} \hat{H}^2 \delta t^2 \quad \text{e} \quad P(t) \simeq 1 - \frac{1}{\hbar^2} (\langle \hat{H}^2 \rangle_0 - \langle \hat{H} \rangle_0^2) \delta t^2. \quad (8.29)$$

Dessa forma podemos explicitar o tempo de Zeno a partir das equações acima, $\tau_Z = \hbar^2 / \sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle_0 - \langle \hat{H} \rangle_0^2}$. Realizamos agora medidas de von Neumann sucessivas. Realizando ao total N medidas ao longo de um tempo t , isso nos leva a uma frequência de medida τ^{-1} . Iremos fazer essas medidas a fim de verificar se o sistema está ainda no seu estado inicial, porém a cada medida nosso sistema é projetado de volta ao estado inicial seguindo novamente seu processo de transição. A população do estado inicial então será dada por:

$$P^{(N)}(\tau) = P^{(N)}(t/N)^N. \quad (8.30)$$

A Fig. 8.7 mostra a trajetória para cinco medidas com intervalos de tempo τ . A linha tracejada mostra a população caso não fosse feita medida alguma, notamos uma diferença muito grande, pois a cada medida o sistema retorna ao estado de evolução que está em regime de tempos curtos. Há ainda de se notar que caso extrapolássemos o número de medidas para infinito nossa probabilidade iria cada vez mais se aproximar da unidade,

$$\left[1 - \left(\frac{t}{N\tau_Z} \right)^2 \right]^N \xrightarrow{N \text{ grande}} e^{-t^2/N\tau_Z^2} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 1. \quad (8.31)$$

Vide Exc. 8.6.2.1 e 8.6.2.2 ⁸

A supressão da evolução de um sistema quântico foi observada experimentalmente em alguns sistemas microscópicos. Em 1989, Itano, Heinzen, Bollinger e Wineland [19] conseguiram observar o efeito Zeno quântico. Utilizando íons de berílio e um pulso ressonante eles contaram o número de fótons emitidos devido a relaxação do sistema. Depois disso, usando um pulso ultravioleta (para simular uma medição), perceberam que um número menor de fótons foi emitido, indicando que a "observação" fez com que os íons demorassem mais para se excitarem (e decaírem) do que em um sistema livre de observação.

Entretanto, ainda hoje se é discutido no meio científico a respeito da existência do efeito Zeno. Alguns trabalhos chegaram a propor até a possibilidade de um efeito anti-Zeno [36, 2, 35],

⁸A referencia [PRA50, 4582 (1994)] [5] que discute Itano *et al.* [19] mostra que o postulado da redução do estado não é essencial para o entendimento do efeito Zeno quântico. O efeito segue diretamente da equação de Schrödinger e é de natureza puramente dinâmica. Enquanto o efeito de Zeno quântico foi frequentemente usado para justificar a relevância física do postulado da redução do estado, agora parece que a projeção é um construto puramente matemático sem realidade física (vide a discussão dos saltos quânticos no sistema de três níveis [?]).

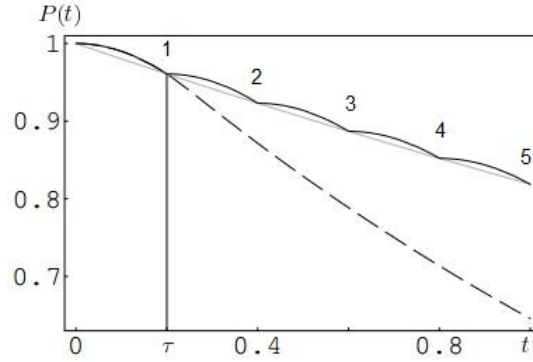


Figura 8.7: Inibição do decaimento da população de um estado sujeito à decaimento por medidas repetidas (aqui para $N = 5$). A linha tracejada (sólida) representa a probabilidade de sobrevivência com (sem) as medidas. A linha cinza representa uma função exponencial de interpolação.

onde a observação aceleraria a evolução do sistema. Atualmente o efeito Zeno ainda é estudado, tanto de um ponto de vista básico quanto para possíveis aplicações na metrologia, computação e informação quântica [20].

8.2.1.1 Implicações filosóficas

Quando proposto pela primeira vez, o efeito foi considerado um paradoxo: como poderia uma partícula instável nunca decair, apenas por ser observada continuamente? Uma vez que o questionamento remete ao famoso paradoxo da flecha que voa, proposto por Zenão, o efeito recebeu seu nome.

O paradoxo clássico consiste em uma flecha que voa. Em qualquer instante de tempo ela ocupa apenas um espaço igual ao seu tamanho. Ou seja, em momentos individuais ela está parada, em um espaço que não se move. Se ela está parada em cada e em todos os instantes do seu voo, conclui-se que a flecha não se move. Por um argumento similar Zenão concluiu que não existe movimento. Atualmente, sabemos que esse paradoxo é falso pois o tempo e o movimento não são discretos. Mas, essa questão só pode ser resolvida após o desenvolvimento do cálculo, que permitiu a definição da velocidade instantânea [27].

Quando proposto, o efeito quântico também causou estranheza. Os autores propuseram em seu artigo original o que aconteceria com o gato de Schrödinger, caso o efeito fosse provado. O gato está numa caixa com um veneno, que está associado a um átomo instável. Se o átomo decair o veneno será aberto e o gato morrerá. Como há uma superposição entre o estado que decaiu e o que não decaiu, o gato está numa superposição de vivo e morto. Porém, o efeito Zeno nos mostra que se medirmos o estado do átomo de maneira contínua, o átomo nunca irá decair. Poderíamos assim salvar o gato do seu destino cruel?

Essa pergunta só pode ser respondida alguns anos mais tarde, quando o efeito foi verificado experimentalmente.

Um questão interessante é a respeito da "quanticidade" do efeito! Em qual aspecto ele é não clássico? O efeito de Zeno quântico supõe a redução completa do estado para um autoestado. No entanto, podemos imaginar medições clássicas que também reduzem o estado (como p.ex. a medida da polarização de um feixe de luz).

8.2.2 Medição quântica de não-demolição

8.3 Informações tipo *welcher Weg*

8.3.1 O problema de testar bombas por Elitzur and Vaidman

Misturando os conceitos de partículas e ondas chegamos às vezes em conclusões aparentemente paradoxas. Um exemplo, é o *problema de testar bombas* de Elitzur e Vaidman. Eles imaginaram um interferômetro de Mach-Zehnder com a particularidade, que o espelho refletor em um dos braços seja conectado a um dispositivo medindo o recuo fotônico. Isto é, quando um fóton passa por este braço, o espelho sofre uma pequena aceleração, que seja suficiente para ativar uma bomba explosiva.

Agora, distinguimos dois casos: 1. O detetor de recuo *não funciona*, isto é, a bomba não é armada. 2. A bomba é *armada*. Para o caso da bomba falsa, ajustamos o interferômetro de maneira a produzir interferência destrutiva em uma das saídas do interferômetro. Isto é, depois de ter enviado muitos fótons através do interferômetro, nunca observando nenhum fóton na saída escura, podemos ter quase certeza de que a bomba *não é operacional*.

No caso em que a bomba é operacional, a observação de um recuo fotônico destrói o padrão de interferência nas saídas do interferômetro, pois a explosão da bomba nos informa em qual braço o fóton passou. No entanto, neste caso o padrão de interferência também é destruído, quando o fóton passa pelo outro braço. Então, no caso (2) fótons podem ser detectados nas duas saídas com igual probabilidade. Em particular, a detecção de um fóton na "saída escura" do caso (1).

Portanto, é possível acontecer que um fóton atravessa o interferômetro pelo braço que *não contém a bomba* e sai pela "saída escura". A probabilidade para isso acontecer é só 25%, mas não obstante a observação de um fóton na "saída escura" nos informe que a bomba é operacional sem ter interagido com ela ⁹.

8.4 Medidas ruidosas

8.4.1 Ruído de projeção quântica

O indeterminismo intrínseco à mecânica quântica ocasiona consequências graves na metrologia. Para mostrar isso, consideramos o exemplo de um sistema de dois níveis $|1\rangle$ e $|2\rangle$. Este sistema pode ser num estado de superposição $|\psi\rangle$. A probabilidade ¹⁰ de encontrar o sistema em um dos dois estados $|i\rangle$ é $p_i = \langle \hat{P}_i \rangle = |\langle \psi | i \rangle|^2$, onde $\hat{P}_i$ é o operador de projeção. O resultado de uma medida da população é afilto por uma incerteza inerente expressa pela variância $(\Delta p_i)^2 = p_i(1 - p_i)$. Em outras palavras, a projeção aleatória do sistema sobre a base dos auto-estados induz um ruído chamado *ruído quântico de projeção* ¹¹. Este ruído inibe determinação das probabilidades p_i numa única medida. No entanto, medindo as populações com uma amostra de n átomos ou repetindo a medida n vezes com um único átomo em condições idênticas, podemos reduzir a

⁹Vide https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=6635

¹⁰Adotamos aqui o ponto de vista da interpretação de Copenhagen da redução do estado quântico, mas notamos que a interpretação como mistura estatística baseada na matriz de densidade dá os mesmos resultados.

¹¹O ruído de projeção pode ser interpretado como *shot noise*. Enquanto, o shot noise óptico em fotodetectores é gerado pela repartição discreta da energia do campo em fótons, o ruído de projeção é a consequência da discretização dos níveis de excitação eletrônica.

incerteza. A probabilidade de encontrar um átomo r vezes no estado $|2\rangle$ é,

$$P_{n,r,2} = \binom{n}{r} p_2^r (1 - p_2)^{n-r} . \quad (8.32)$$

O valor esperado e a variância desta distribuição binomial são [18],

$$\bar{r} = \sum_{r=0}^n r P_{n,r,2} = np_2 \quad , \quad (\Delta r)^2 = \sum_{r=0}^n (r - np_2)^2 P_{n,r,2} = np_2(1 - p_2) . \quad (8.33)$$

Note que o desvio padrão diminui com o número de átomos, $\sigma = \Delta r / r \sim 1/\sqrt{n}$.

Sob a influencia de um campo de radiação, a população do sistema de dois níveis (suposto livre de emissão espontânea) executa oscilações de Rabi, $\rho_{22}(t) = \frac{\Omega^2}{G^2} \sin^2 \frac{Gt}{2}$, onde $G = \sqrt{\Delta^2 + \Omega^2}$. A probabilidade de encontrar o sistema no estado $|2\rangle$, portanto, varia no tempo, $p_2(t) = \rho_{22}(t)$, e a distribuição binomial (8.32) fica,

$$P_{n,r,2}(t) = \binom{n}{r} \left(\frac{\Omega}{G}\right)^{2n} \sin^{2r} \left(\frac{1}{2}Gt\right) \cos^{2n-2r} \left(\frac{1}{2}Gt\right) . \quad (8.34)$$

Aumentando o número de medidas, $n \rightarrow \infty$, essa função condensa em torno de um pico estreito na posição $Gt = 2 \arcsin \sqrt{r/n}$. A largura do pico evolui como $2 \arccos(2^{-1/2n})$.

Resumindo, mesmo supondo uma sensibilidade perfeita para medida de populações (e.g., usando o método de dupla ressonância microonda-óptica) é impossível medir a probabilidade p_2 num único átomo em um único experimento. Como uma tal observação só admite dois resultados possíveis, "fluorescência observada" ou "não observada", isto é, $\rho_{22} = 1$ ou $\rho_{22} = 0$, uma gama inteira de populações possíveis entre 0 e 1 é excluída. Portanto, uma única observação só fornece informação *parcial*, que pode ser melhorada gradualmente com cada observação consecutiva.

8.4.1.1 Experimentos tipo Ramsey

O experimento de Ramsey é basicamente equivalente ao experimento de Rabi descrito acima exceto por uma rotação adicional no espaço de configuração permitindo a medida da fase de precessão via espectroscopia de população. Os franges de Ramsey são aproximadamente dados por $p_2 = 0.5(1 + \cos[(\omega - \omega_0)T])$. A grandeza interessante é a incerteza de frequência,

$$\frac{\Delta r}{(\partial r / \partial \omega)|_{(\omega - \omega_0)T = \pi/2}} = \frac{\sqrt{np_2(1 - p_2)}}{n(\partial p_2 / \partial \omega)} = \frac{1}{T\sqrt{n}} . \quad (8.35)$$

8.5 Fases topológicas

Consideramos um hamiltoniano $\hat{H}(\mathbf{r}(t))$, que somente depende implicitamente do tempo, isto é, via algum parâmetro dependente do tempo $R_I(t)$. Então o hamiltoniano evolui desenvolvendo uma fase dinâmica *não mensurável* e adicionalmente acumula uma *fase* geométrica (também chamada de *fase topológica* ou *Berry fase de*). Esta fase geométrica, que depende da trajetória, é adiabaticamente seguido no espaço de parâmetros,

$$H|\psi(t)\rangle = i\hbar\partial_t|\psi(t)\rangle . \quad (8.36)$$

Assumimos que em qualquer instante de tempo o sistema fica num autoestado $|n(\mathbf{r})\rangle$,

$$H|n(\mathbf{r})\rangle = E_n(\mathbf{r})|n(\mathbf{r})\rangle . \quad (8.37)$$

Quando $\hat{H}$ segue a trajetória $C : t \rightarrow \mathbf{r}(t)$, então vimos de

$$|\psi(t)\rangle = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^t E_n(\mathbf{r}(t')) dt' \right] \exp(i\gamma_n(C)) |n(\mathbf{r}(t))\rangle \quad (8.38)$$

que a fase $\gamma_n : C \rightarrow \gamma_n(C)$ não é integrável. Berry mostra que o sistema acumulou, depois de um ciclo completo no espaço dos parâmetros $\mathbf{r}(T) = \mathbf{r}(0)$ e $|n(\mathbf{r}(0))\rangle = |\psi(0)\rangle$ a fase,

$$\gamma_n(C) = \iint_C \mathbf{V}_n(\mathbf{r}) d\mathbf{S} , \quad (8.39)$$

onde

$$\mathbf{V}_n(\mathbf{r}) = \text{Im} \sum_{m \neq n} \frac{\langle n(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{r}} H(\mathbf{r}) | m(\mathbf{r}) \rangle \times \langle m(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{r}} H(\mathbf{r}) | n(\mathbf{r}) \rangle}{(E_m(\mathbf{r}) - E_n(\mathbf{r}))^2} . \quad (8.40)$$

Consideramos o exemplo de um sistema de dois níveis sem decaimento descrito pelo vetor de Bloch,

$$H = \frac{1}{2} \mathbf{R} \sigma \equiv \begin{pmatrix} \text{Re } \Omega \\ \text{Im } \Omega \\ \Delta/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{pmatrix} . \quad (8.41)$$

Os parâmetros $\mathbf{r}$ mudam adiabaticamente. É fácil ver que,

$$E_{\pm} = \pm R/2 \quad \text{e} \quad \nabla_{\mathbf{r}} H = \sigma/2 \quad (8.42)$$

$$\mathbf{V}_n(\mathbf{r}) = \text{Im} \frac{\langle n_{\pm}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{r}} H(\mathbf{r}) | n_{\mp}(\mathbf{r}) \rangle \times \langle n_{\mp}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{r}} H(\mathbf{r}) | n_{\pm}(\mathbf{r}) \rangle}{(E_+(\mathbf{r}) - E_-(\mathbf{r}))^2} = \pm \frac{\mathbf{r}}{2R^3} .$$

A fase geométrica resultante,

$$\gamma_n(C) = \mp \iint_C \frac{dS}{2R^2} = \mp \frac{\Omega(C)}{2} \quad (8.43)$$

depende do ângulo sólido encerrado.

Exemplo 25 (Fase topológica no sistema de dois níveis): Consideramos o seguinte estado [30],

$$n_{\pm}(\mathbf{r}) = \cos \theta |g\rangle \pm e^{\pm i\phi} \sin \theta |e\rangle .$$

Agora queremos calcular a fase topológica,

$$\gamma_{\pm} = \oint_C i \langle n_{\pm}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{r}} | n_{\pm}(\mathbf{r}) \rangle d\mathbf{r} .$$

Aplicando o gradiente em coordenadas esféricas,

$$\nabla_{\mathbf{r}} = \hat{\mathbf{e}}_{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\mathbf{e}}_{\phi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \hat{\mathbf{e}}_r \frac{\partial}{\partial r}$$

na função $|n_{\pm}\rangle$, achamos,

$$\nabla_{\mathbf{r}} |n_{\pm}(\mathbf{r})\rangle = -\hat{\mathbf{e}}_{\theta} \frac{\sin \theta}{r} |g\rangle + \hat{\mathbf{e}}_{\theta} \frac{e^{\pm i\phi} \cos \theta}{r} |e\rangle + \hat{\mathbf{e}}_{\phi} \frac{ie^{\pm i\phi}}{r} |e\rangle ,$$

e

$$i \langle n_{\pm}(\mathbf{r}) | \nabla_{\mathbf{r}} | n_{\pm}(\mathbf{r}) \rangle = i \hat{\mathbf{e}}_{\phi} \frac{i \sin \theta}{r} .$$

Finalmente,

$$\gamma_{\pm} = \oint_C \frac{-\sin \theta}{r} \hat{\mathbf{e}}_{\phi} d\mathbf{R} = \oint_C \frac{-\sin \theta}{r} r \sin \theta d\phi = \oint_C \sin^2 \theta \dot{\phi} dt .$$

A condição de adiabaticidade é essencial para emergência de fases topológicas. O sistema sempre permanece num autoestado (números quânticos fixos) quando variamos parâmetros do ambiente mais lentamente do que todas constantes características do sistema, mesmo quando o hamiltoniano é dependente do tempo (autovalores variáveis).

8.5.0.1 Generalização da fase de Berry seguinte Aharonov

Aqui não impomos condições ao hamiltoniano a respeito do seu comportamento adiabático, e o estado só precisa ser um autoestado:

$$\hat{H}|\psi(t)\rangle = i\hbar|\dot{\psi}(t)\rangle . \quad (8.44)$$

Um processo é cíclico, quando existe um τ , tal que,

$$|\psi(\tau)\rangle = e^{i[f(\tau)-f(0)]}|\psi(0)\rangle . \quad (8.45)$$

Definindo o espaço dos raios por $|\tilde{\psi}(t)\rangle = e^{-if(t)}|\psi(t)\rangle$, obtemos,

$$|\tilde{\psi}(\tau)\rangle = |\tilde{\psi}(0)\rangle , \quad (8.46)$$

e a partir da equação de Schrödinger obtemos,

$$f(t) - f(0) = -\frac{1}{\hbar} \int_0^t \langle \psi(t) | \hat{H}(t) | \psi(t) \rangle dt + \int_0^t \langle \tilde{\psi}(t) | i \frac{d}{dt} | \tilde{\psi}(t) \rangle \equiv \delta + \beta . \quad (8.47)$$

Portanto, no espaço dos raios temos uma curva fechada:

$$\begin{aligned} C : [0, \tau] &\longrightarrow \psi(t) \in \mathcal{H} \\ &\downarrow e^{-if(t)} \\ C' : [0, \tau] &\longrightarrow \tilde{\psi}(t) \in \mathcal{P} . \end{aligned} \quad (8.48)$$

A fase dinâmica δ pode ser zerada por uma escolha apropriada de $\hat{H}(t)$, mas não a fase topológica β . β não depende de $\hat{H}(t)$, mas é uma propriedade geométrica da curva projetando $\mathcal{H}$ sobre $\mathcal{P}$. Em contraste com $e^{i\beta}$, a fase β é somente determinada modulo $2\pi n$.

8.5.0.2 Fase de Berry para sistemas de dois níveis

Seguinte [1] consideramos o hamiltoniano,

$$\hat{H} = \hbar \begin{pmatrix} \Delta/2 & \Omega \\ \Omega/2 & -\Delta/2 \end{pmatrix} . \quad (8.49)$$

A solução da equação de Schrödinger é $|\psi(t)\rangle e^{-i\hat{H}t/\hbar}|\psi(0)\rangle$. A matriz dos autovalores é,

$$\hat{E} = \frac{\hbar}{2} G \hat{\sigma}_z \quad \text{com} \quad G \equiv \sqrt{\Delta^2 + \Omega^2} \quad \text{e} \quad \hat{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} . \quad (8.50)$$

O deslocamento total depois de um ciclo de precessão é,

$$\phi = \frac{\hat{H}}{\hbar} t = \frac{1}{2} G t = \pi . \quad (8.51)$$

A fase dinâmica é

$$\delta = \frac{1}{\hbar} \int_0^{2\pi/G} \langle \psi(t) | \hat{H} | \psi(t) \rangle dt = \frac{1}{\hbar} \int_0^{2\pi/G} \langle e^{iGt/2} \psi(0) | \frac{\hbar}{2} G | e^{-iGt/2} \psi(0) \rangle dt . \quad (8.52)$$

Partindo do estado inicial $\psi = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ i \sin \theta \end{pmatrix}$,

$$\delta = \frac{1}{\hbar} \frac{\hbar}{2} \int_0^{2\pi/G} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) > dt = -\pi \cos \theta . \quad (8.53)$$

A fase geométrica corresponde ao ângulo sólido encerrado,

$$\beta = \phi - \delta = \pi(1 - \cos \theta) = \frac{1}{2}\Omega(C) . \quad (8.54)$$

Apesar do átomo não estar num autoestado e de não ter variação adiabática dos parâmetros.

8.5.1 Efeito de Aharonov-Bohm

Um caso particular para fase topológica é o *efeito de Aharonov-Bohm*. Se trata do seguinte fenômeno: Na teoria eletrodinâmica, os efeitos do electromagnetismo sempre se exprimem pelas forças de Coulomb e de Lorentz, que podem ser descritas por campos elétricos e magnéticos. Os potenciais eletromagnéticos podem ser introduzidos para simplificar os cálculos, mas eles são observáveis com realidade física. Em contraste, em mecânica quântica os potenciais eletromagnéticos são mais fundamentais do que os campos eletromagnéticos. Isso é demonstrado no efeito de Aharonov-Bohm.

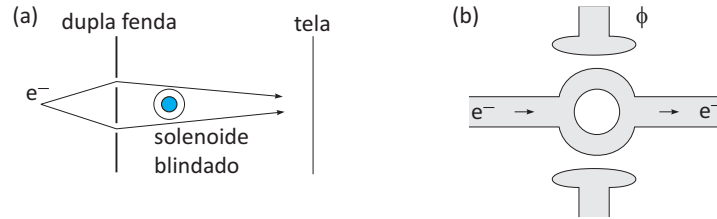


Figura 8.8: (a) Esquema para medir o efeito de Aharonov-Bohm. (b) Efeito de Aharonov-Casher: os eletrodos ϕ não produzem campos elétricos dentro dos condutores; mesmo assim, observa-se na saída do interferômetro interferência construtiva ou destrutiva dependendo do potencial aplicado.

A ideia deste efeito é esquematizado na Fig. 8.8: Um feixe de elétrons é coerentemente dividido em dois braços (e.g. por uma dupla fenda) passando pelos dois lados de um solenoide infinitamente extenso é perfeitamente blindado. Desta maneira o campo magnético $\mathbf{B}$ zera na região exterior ao solenoide, mas existe não-obstante um potencial vetor $\mathbf{A}$. Observamos na tela um padrão de interferência dos dois braços do interferômetro eletrônico. Quando ligamos o solenoide observamos um deslocamento do padrão de interferência.

8.5.1.1 Aharonov-Bohm e transformação de calibre

Sejam R e S duas regiões espaciais desconectadas. Suponha que os campos elétrico e magnético são mantidos nulos na região R . Desse modo, *classicamente seria impossível* medirmos alguma alteração na dinâmica de um corpo confinado à região R decorrente da alteração do campo

magnético confinado à região S . O efeito de Aharonov-Bohm mostra o *contrário*, isto é, elétrons na região R sem campo magnético sentem fluxos de campo magnético numa região S , sendo que R e S não tem interseção!

Na teoria clássica do electromagnetismo, em uma região espacial de vácuo (a menos de fontes de carga elétrica e de corrente elétrica) os campos elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ e magnético $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ se relacionam com as densidades de carga elétrica $\rho(\mathbf{r}, t)$ e de corrente elétrica $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ segundo as *equações de Maxwell*. Para uma situação física numa região espacial, conhecidas as fontes ρ e $\mathbf{j}$ e as condições de contorno que os campos $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$ devem satisfazer, é possível determinar os campos como solução desse sistema de equações diferenciais parciais.

Na eletrodinâmica clássica, observado de um referencial inercial, força eletromagnética $\mathbf{F}_{em}$ sobre um corpo pontual de carga q , que no instante t esteja na posição $\mathbf{r}$ com velocidade $\mathbf{v}$, é dada pela lei de força de Lorentz:

$$\mathbf{F}_{em}(\mathbf{r}(t), t) = q\mathbf{E}(\mathbf{r}(t), t) + q\mathbf{v}(t) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}(t), t) . \quad (8.55)$$

A teoria eletrodinâmica afirma a existência de duas funções $\phi(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, tais que:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad \text{e} \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\phi(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} . \quad (8.56)$$

Dessa forma, pode-se usar as equações (8.56) para reescrever as equações de Maxwell.

Os potenciais ϕ e $\mathbf{A}$ não são unicamente obtidos, mas quaisquer ϕ e $\mathbf{A}$ que levam aos mesmos campos $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$, e assim à mesma física, são equivalentes. Iremos determinar ϕ e $\mathbf{A}$ adotando uma condição adicional que deverá ser obedecida. Isso significa adotar um calibre. Adotaremos o *calibre de Lorentz*:

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = 0 , \quad (8.57)$$

onde c é a velocidade de propagação da luz no vácuo.

8.5.1.2 A equação de uma partícula quântica sujeita a potencial vetor $\mathbf{A}$

Suponha uma partícula (sem spin), de massa m e carga q , cuja função de onda é confinada a uma região R (conexa por caminhos). Exigimos $\phi = 0$ e $\mathbf{E} = 0 = \mathbf{B}$, mas $\mathbf{A} \neq 0$, isto é, $\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = 0$. Note que juntamente com (8.56) isso obriga que $\mathbf{A}$ seja estacionário. De acordo com a mecânica quântica a função de onda ψ da partícula deve obedecer a seguinte equação de Schrödinger:

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q\mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} . \quad (8.58)$$

Em (8.58) o potencial vetor $\mathbf{A}$ está presente, mesmo que ϕ , $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$ sejam mantidos nulos em toda a região R .

Como o rotacional de $\mathbf{A}$ zera em R , já que a integral pode ser calculada por qualquer caminho contido em R que seja deformável a um ponto, podemos definir o seguinte campo escalar:

$$g(\mathbf{r}) \equiv \frac{q}{\hbar} \int_0^{\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} . \quad (8.59)$$

Onde o ponto O , pertencente a R , é um ponto de referência (escolhido arbitrariamente). Agora, definimos uma outra função de onda $\psi(\mathbf{r}, t)$ por:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{ig(\mathbf{r})} \psi(\mathbf{r}, t) . \quad (8.60)$$

De (8.59) temos:

$$\nabla g(\mathbf{r}) = \frac{q}{\hbar} \mathbf{A}(\mathbf{r}) . \quad (8.61)$$

De (8.60), pela regra do produto, temos:

$$\nabla \Psi(\mathbf{r}, t) = e^{ig(\mathbf{r})} (i \nabla g(\mathbf{r})) \psi(\mathbf{r}, t) + e^{ig(\mathbf{r})} (\nabla \psi(\mathbf{r}, t)) . \quad (8.62)$$

Substituindo (8.61) em (8.62) chega-se em:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) &= \frac{\hbar}{i} e^{ig(\mathbf{r})} (\nabla \psi(\mathbf{r}, t)) \\ \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - q \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right)^2 \Psi(\mathbf{r}, t) &= -\hbar^2 e^{ig(\mathbf{r})} (\nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t)) . \end{aligned} \quad (8.63)$$

Substituindo (8.63) em (8.58) e usando (8.60) provamos que ψ satisfaz uma equação de Schrödinger sem potencial vetor:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{r}, t) + V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} . \quad (8.64)$$

Em resumo: A presença de um potencial vetor na região R , mesmo na ausência de campos ($\mathbf{E}$, $\mathbf{B}$ e ϕ são nulos, e portanto $\mathbf{A}$ é estacionária) se traduz por um deslocamento de fase $e^{ig(\mathbf{r})}$ da função de onda. No entanto, a função de onda da partícula obedece a mesma equação de Schrödinger.

Exemplo 26 (Observação do efeito Aharonov-Bohm): Suponha a situação onde dentro de uma caixa cúbica realizamos, no vácuo, o experimento da dupla fenda, usando elétrons. Temos uma fonte que incide um fluxo de elétrons sobre um primeiro anteparo, com duas fendas. A função de onda eletrônica difrata por ambas as fendas, propaga interferindo onde se superpõe, e então incide sobre um segundo anteparo, que mede (marca) onde o elétron incidiu. Entretanto, logo após o primeiro anteparo, na posição média das duas fendas, temos uma região cilíndrica inacessível aos elétrons, dentro da qual existe um solenoide ideal de raio a que mantém um fluxo de campo magnético constante. Pelos equipamentos do laboratório esse fluxo pode ser ajustado, como um parâmetro, mas entre os ajustes ele é constante. O campo magnético (e também elétrico) do solenoide está confinado numa região S , dentro da qual a função de onda eletrônica é asseguradamente nula. Esse confinamento dos campos é seguro, feito com camadas de materiais, inclusive supercondutores. Na região R em que a função de onda do elétron pode ser não nula, os campos são mantidos nulos. R e S tem inserção vazia, tanto R quanto S é conexa por caminhos.

Mostraremos que o fluxo do campo magnético na região S pode ser medido pela dinâmica eletrônica na região R , ainda que o elétron nunca esteja na região S , e esteja confinado a uma região R livre de campos $\mathbf{E}$ e $\mathbf{B}$. Esse é o Efeito Aharonov-Bohm (magnético). O campo $\mathbf{B}$ do solenoide é dado por (I é a corrente elétrica no fio, N é a densidade de voltas do fio):

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 I N \hat{\mathbf{e}}_z ,$$

na região interna do solenoide, $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$, fora do solenoide

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{\Phi_B}{2\pi\rho} \hat{\mathbf{e}}_\phi ,$$

na região externa ao solenoide, isto é, $\rho > a$, onde $\Phi_B = \pi a^2 B(0, t)$ é o fluxo do vetor magnético $\mathbf{B}$ pela seção transversal a $\mathbf{B}$ no solenoide.

Num ponto $\mathbf{r}_{sim}$ do anteparo, localizado no plano de simetria do sistema, calculemos $g(\mathbf{r}_{sim})$

por dois caminhos diferentes: ambos começam na fonte e terminam no anteparo final, mas um atravessa pela fenda da esquerda e outro pela fenda da direita:

$$g(\mathbf{r}_{sim}) = \frac{q}{\hbar} \int_0^{\mathbf{r}_{sim}} \mathbf{A}(\mathbf{x}) \cdot d\mathbf{x} = \frac{q\Phi_B}{2\pi\hbar} \int \left(\frac{1}{\rho} \hat{\phi} \right) \cdot (\rho \hat{\phi} d\phi) = \pm \frac{q\Phi_B}{2\hbar}.$$

O sinal + significa que a integração foi feita no sentido de $\mathbf{A}$, e assim no sentido de I no solenoide. O sinal - é o contrário. A diferença de fase, no ponto $\mathbf{r}_{sim}$, entre esses dois caminhos será:

$$\delta = \frac{q\Phi_B}{\hbar}.$$

Isto é, a diferença de fase (observável no experimento, por exemplo, pelo padrão de interferência) é diretamente proporcional ao fluxo de campo magnético $\mathbf{B}$, mesmo que a função de onda seja nula na região S , dentro da qual o campo $\mathbf{B}$ está confinado.

Aproveitando a descrição que fizemos, imagina agora uma outra situação. A fonte de elétrons está desligada. Confinamos uma função de onda de um elétron a um trilho unidimensional fechado, uma circunferência de raio b que pode ser desenhada seguindo-se uma linha de campo de $\hat{\phi}$ numa região de R , e não de S . Pode-se mostrar que o fluxo Φ_B quebra a degenerescência de níveis de energia desse elétron:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2mb} \left(n - \frac{q\Phi_B}{2\pi\hbar} \right)^2,$$

com inteiro, isto é, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. E como podemos notar, para $\frac{q\Phi_B}{2\pi\hbar} \neq \text{inteiro}$, quebra-se a degenerescência entre os níveis.

Poderíamos entender mais sobre a matemática e geometria por trás desse efeito: e iríamos para o estudo de geometria em variedades diferenciáveis e fibrados principais, onde poderíamos entender que o efeito é intimamente ligado com a topologia do espaço disponível para a função de onda: se a topologia fosse simplesmente conexa o efeito não ocorreria, pois um teorema matemático afirma que o fibrado principal seria trivial. Poderíamos seguir a afirmação do próprio Bohm, com a formulação bohmiana da mecânica quântica poderíamos ter uma intuição melhor de que esse efeito é ligado à não localidade da função de onda, que no limite clássico fica localizada numa distribuição delta de Dirac, com o denominado potencial quântico tornando-se desprezível, o que faz esse efeito desaparecer no limite clássico [16].

8.5.1.3 Generalizações do efeito de Aharonov-Bohm

O efeito de Aharonov-Bohm pode ser generalizada para os graus de liberdade internos de um único átomo, isto é, do espaço real para o espaço de configuração. Imaginamos um interferômetro de Mach-Zehnder, onde um dos braços atravessa uma região de campo constante e homogêneo. A força de Lorentz correspondente $\mathbf{F} = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{j}(\mathbf{r}) \times \mathbf{B}(\mathbf{r})$ zera, mas a onda de Broglie sofre um deslocamento de fase $\chi = \int H_{int} dt$:

potenciais escalares		
$\chi = - \int e\phi dt$	$\nabla\phi = 0$	for e^-
$- \int \mathbf{dE} dt$	$\nabla \times \mathbf{E} = \nabla \mathbf{E} = 0$	Mg, Yb ⁺
$- \int \mu \mathbf{B} dt$	$\nabla \times \mathbf{B} = \nabla \mathbf{B} = 0$	n, Yb ⁺
potenciais vetoriais		
$- \oint e \mathbf{A} d\mathbf{r}$	$\nabla \times \mathbf{A} = 0$	e^- , (ABE)
$- \oint d \times \mathbf{B} d\mathbf{r}$		?
$- \oint \mu \times \mathbf{E} d\mathbf{r}$		n, Ca, (ACE)

8.5.1.4 Fase topológica no espaço de configuração

Fazemos um experimento de Ramsey temporal com um único íon aprisionado excitando uma transição hiperfina. Entre os pulsos aplicamos um campo magnético por um tempo t . A fase acumulada será $\phi = (\vec{\mu} \cdot \mathbf{B}/\hbar)t$. Essa fase corresponde à precessão do momento dipolar excitado pelo primeiro pulso de Ramsey. A fase pode ser interpretada pelo efeito de Aharonov-Bohm considerando 1. o campo magnético é homogêneo e 2. mesmo assim age sobre o spin, não por uma força mas por um deslocamento de fase.

8.6 Exercícios

8.6.1 O observador e a realidade

8.6.2 Medidas repetidas

8.6.2.1 Ex: Efeito de Zeno

Discute o efeito de Zeno quântico no exemplo de um feixe laser passando por um meio birefringente. Compare as situações sem polarizadores e com um número infinito de polarizadores verticais.

8.6.2.2 Ex: Efeito de Zeno

Um átomo de dois níveis ressonantemente excitado por um laser pode ser descrito pelo hamiltoniano:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\Omega \\ \frac{1}{2}\Omega & 0 \end{pmatrix}.$$

A solução da equação de Schrödinger dá

$$|\psi(t)\rangle = e^{-it\hat{H}/\hbar}|\psi_0\rangle = \begin{pmatrix} \cos \frac{1}{2}\Omega t & i \sin \frac{1}{2}\Omega t \\ i \sin \frac{1}{2}\Omega t & \cos \frac{1}{2}\Omega t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

se o átomo inicialmente está no estado fundamental $\langle\psi_0| = (1 \ 0)$. A medição da população do estado fundamental só pode ser feita através uma projeção da função de onda, isto é, o resultado da medição é descrita por $\| |1\rangle\langle 1|\psi(t)\rangle \|^2$. Qual é o estado final do átomo quando a população do estado fundamental

- é medida uma vez após um tempo de evolução $t = \pi/\Omega$;
- é medida uma vez após n intervalos de tempo $t_n = \pi/n\Omega$;
- quando é medida n vezes após tempos de evolução $t_n = \pi/n\Omega$;
- quando $n \rightarrow \infty$.

8.6.2.3 Ex: Efeito Zeno Quântico por *Tiago S. do Espirito Santo*

No efeito Zeno quântico temos que a evolução temporal de um sistema é inibida por causa de sucessivas medidas, do estado atual, em um curto intervalo de tempo. Considere um sistema descrito por um hamiltoniano independente do tempo $\hat{H}$ e que a evolução temporal do sistema seja dado pelo operador unitário $\hat{U} = e^{-i\hat{H}t/\hbar}$.

a. Calcule a probabilidade $P(t)$ do sistema permanecer em um estado inicial $|\Psi_0\rangle$ com a aproximação de tempo curto, isto é, considere até o termo de segunda ordem da expansão da expressão para probabilidade. Utilize a simplificação:

$$\tau_z = \frac{\hbar}{\sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2}},$$

onde o termo τ_z é chamado de tempo Zeno.

b. Se forem realizadas N medidas no tempo t , temos $T = t/N$ o intervalo entre as medidas. Quando uma medida é realizada, o sistema é projetado no estado inicial e recomeça a evolução temporal. Assim, após N medidas, a probabilidade do sistema permanecer no estado inicial é dada por $[P(T)]^N$. Mostre que para um número infinito de medidas, $N \rightarrow \infty$, o sistema permanece no estado inicial sem perda de probabilidade: $[P(T)]^N = 1$. Interprete o resultado.

c. Um dos sistemas mais simples que se pode imaginar é um sistema de dois níveis com oscilação Rabi. Tem-se o hamiltoniano:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \Omega & 0 \end{pmatrix}.$$

Encontre a expressão para τ_z em função de Ω para o estado inicial $(1 \ 0)^\dagger$.

d. Se escolhermos um tempo de evolução $t = 0.01\tau_z \ll \tau_z$ e realizarmos $N = 5$ medidas nesse intervalo, qual a probabilidade do sistema ter permanecido no estado inicial?

e. Considerando, agora, um canal de decaimento para o estado $(0 \ 1)^\dagger$ com $\Gamma = 4\gamma$ de forma que simulamos um sistema com medição contínua. Isto é, o sistema é inicialmente preparado no estado $(1 \ 0)^\dagger$ e, se observamos emissão pelo decaimento, significa que o sistema saiu o estado inicial. Temos agora o hamiltoniano:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \Omega & -2i\gamma \end{pmatrix}.$$

Para esse sistema, a amplitude de probabilidade para o estado inicial vale:

$$\langle \Psi_0 | \Psi(t) \rangle = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\gamma}{\Delta} \right) e^{-(\gamma-\Delta)t/\hbar} + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\gamma}{\Delta} \right) e^{-(\gamma+\Delta)t/\hbar}$$

com $\Delta = \sqrt{\gamma^2 - \Omega^2}$. Para uma taxa de decaimento $\gamma \ll \Omega$, encontre a probabilidade do sistema permanecer no estado inicial. Interprete o resultado.

Formulário:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \mathcal{O}(x^3) \quad , \quad (1-x)^N = 1 - Nx + \mathcal{O}(x^2)$$

$$\cos^2(x) = 1 - x^2 + \mathcal{O}(x^3) \quad , \quad \hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \Omega & 0 \end{pmatrix} \rightarrow e^{-i\hat{H}t/\hbar} = \begin{pmatrix} \cos \frac{\Omega t}{\hbar} & -i \sin \frac{\Omega t}{\hbar} \\ -i \sin \frac{\Omega t}{\hbar} & \cos \frac{\Omega t}{\hbar} \end{pmatrix}.$$

8.6.3 Informações tipo welcher Weg

8.6.4 Medidas ruidosas

8.6.5 Fases topológicas

Referências Bibliográficas

- [1] Y. Aharonov and J. Anandan, *Phase change during cyclic evolution*, Phys. Rev. Lett. **58** (1987), 1593, $\odot$.
- [2] T. P. Altenmüller and A. Schenzle, Phys. Rev. A **49** (1994), 2016.
- [3] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Solid state physics*, Hartcourt College Publishers, 1976.
- [4] A. Barchielli, L. Lanz, and G. M. Prosperi, *A model for the macroscopic description and continual observations in quantum mechanics*, Il Nuovo Cimento **72** (1982), 79.
- [5] A. Beige and G. C. Hegerfeldt, *Projection postulate and atomic quantum zeno effect*, Phys. Rev. A **53** (1996), 53.
- [6] C. M. Bender, S. Boettcher, and P. N. Meisinger, *Pt-symmetric quantum mechanics*, J. Math. Phys. **40** (1999), 2201, $\odot$.
- [7] C. M. Bender, Brody, and P. N. Jones, *Complex extension of quantum mechanics*, Phys. Rev. Lett. **89** (2002), 270401, $\odot$.
- [8] Léon Brillouin, *La mécanique ondulatoire de schrödinger: une méthode générale de résolution par approximations successives*, Comptes Rendus de l'Academie des Sciences **183** (1926), 24.
- [9] C. M. Caves and G. J. Milburn, *Quantum mechanics of measurements distributed in time ii*, Phys. Rev. A **36** (1987), 5543.
- [10] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Lao, *Quantum mechanics*, 1, vol. 1 & 2, 1977, Dedalus: 530.12 C678q v.1 e.1.
- [11] J. Dalibard, Y. Castin, and K. Molmer, *Wave-function approach to dissipative processes in quantum optics*, Phys. Rev. Lett. **68** (1992), 580.
- [12] P. A. M. Dirac, *Quantized singularities in the electromagnetic field*, Proc. Roy. Soc. A **133** (1931), 60.
- [13] ———, *The cosmological constants*, Nature **139** (1937), 323.
- [14] W. Fischer and I. Lieb, *Funktionentheorie*, Vieweg Studium, Aufbaukurs Mathematik, 1983.
- [15] H. Friedrich, *Theoretische atomphysik*, Springer, 1990.
- [16] David J. Griffiths, *Introduction to quantum mechanics*, Pearson Prentice Hall, New Jersey, 2005.
- [17] T. Hartmann, F. Keck, H. J. Korsch, and S. Mossmann, *Dynamics of bloch oscillations*, New J. Phys. **6** (2004), 2.
- [18] W. M. Itano, J. C. Bergquist, J. J. Bollinger, J. M. Gilli-Gans, D. J. Heinzen, F. L. Moore, M. G. Raizen, and D. J. Wineland, Phys. Rev. A **47** (1993), 3554, $\odot$.

- [19] W. M. Itano, J. J. Bollinger, and D. J. Wineland, *Quantum zeno effect*, Phys. Rev. A **41** (1990), 2295, $\odot$.
- [20] Alexander Holm Kiilerich and et al., Phys. Rev. A **92** (2015), 032124.
- [21] K. Kopitzky, *Einführung in die festkörperphysik*, Teubner, 1986.
- [22] Hendrik A. Kramers, *Wellenmechanik und halbzahlige quantisierung*, Zeitschrift für Physik **39** (1926), 828.
- [23] R. Loudon, *The quantum theory of light*, Clarendon Press Oxford, 1982.
- [24] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, and D. Vanderbilt, *Maximally localized wannier functions: Theory and applications*, Rev. Mod. Phys. **84** (2012), 1419.
- [25] G. Milburn, *Intrinsic decoherence in quantum mechanics*, Phys. Rev. A **39** (1991), 5401, $\odot$.
- [26] Randell L. Mills, *The grand unified theory of classical quantum mechanics*.
- [27] B. Misra and E. C. G. Sudarshan, *The zeno paradox in quantum theory*, J. Math. Phys. **18** (1977), 756.
- [28] B. R. Mollow, *Pure-state analysis of resonant light scattering: Radiative damping, saturation, and multiphoton effects*, Phys. Rev. A **12** (1975), 1919.
- [29] J. P. Paz and W. H. Zurek, *Environnement-induced decoherence and the transition from quantum to classical*, Lect. Notes in Phys. **587** (2002), 77, $\odot$.
- [30] M. Reich, U. Sterr, and W. Ertmer, *Scheme for measuring a berry-phase in an atom interferometer*, Phys. Rev. A **47** (1993), 2518, $\odot$.
- [31] M. Samoylova, N. Piovella, D. Hunter, G. Robb, R. Bachelard, and Ph. W. Courteille, *Mode-locked bloch oscillations in a ring cavity*, Laser Phys. Lett. **11** (2014), 126005.
- [32] M. Samoylova, N. Piovella, G. Robb, R. Bachelard, and Ph. W. Courteille, *Synchronisation of bloch oscillations by a ring cavity*, Opt. Exp. **23** (2015), 14823.
- [33] W. R. Theis, *Grundzüge der quantentheorie*, Teubner Studienbücher, 1985.
- [34] J. Vanier and C. Audoin, *The quantum physics of atomic frequency standards*, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1989, Dedalus: 539.7 V258q v.1.
- [35] J. von Neumann, *Mathematical foundations of quantum mechanics*, Princeton University Press, 1955.
- [36] D. Wallace, Phys. Rev. A **63** (2005), 0.
- [37] Gregor Wentzel, *Eine verallgemeinerung der quantenbedingungen für die zwecke der wellenmechanik*, Zeitschrift für Physik **38** (1926), 518.
- [38] P. Zoller, M. Marte, and D. F. Walls, *Quantum jumps in atomic systems*, Phys. Rev. A **35** (1987), 198, $\odot$.

Índice Remissivo

estrutura fina, 108

álgebra de Lie, 16

absorção, 92

acoplamento mínimo, 105, 114

Aharonov-Bohm

efeito de, 154

amplificador quântico, 141, 143

anel não-comutativo, 16

ansatz, 6

anti-comutador, 16

anti-partícula, 102

aproximação da onda rotativa, 90

aproximação dipolar, 91

autofunção, 17

autovalor, 17

autovetor, 17

Baker-Hausdorff

formula de, 50

Bargmann

estado de, 51

base, 17

Bloch

estado de, 130

Felix, 14

função de, 126

oscilação de, 131

teorema de, 125

vetor de, 14

Bohr

Niels, 5

raio de, 63

Boltzmann

distribuição de, 92

lei de, 93

Ludwig, 92

bombas

problema de testar, 150

Born

Max, 8, 12

bra, 12

Brillouin

Léon, 79

zona de, 126

calibre

campo de, 23

transformação de, 23, 27

calibre de, 155

CCOC, 20

coeficientes de Einstein, 94

coerente

estado, 51

colisão, 55

completeza, 17

componentes grandes, 101

componentes pequenas, 101

Compton

comprimento de onda de, 100

um comprimento de, 108

comutador, 11, 16

conjugação da carga, 27

conjunto completo de operadores comutan-
dos, 20

conservação

lei de, 24

conservação da carga, 27

conservação da paridade, 26

constante do movimento, 24

continuidade

equação de, 8, 27

contraste, 43

Copenhague

interpretação de, 137

correspondência

princípio de, 30

Darwin

termo de, 108

de Broglie

Louis, 6

decoerência, 139

decoerência quântica, 141

degenerescência, 18

Dehmelt

Hans, 147

Demócrito, 5

densidade dos estados, 90

- descida
 - operador de, 68
- desdobramento hiperfino, 110
- diamagnético
 - termo, 114
- Dirac
 - Paul, 12, 69
- dispersão
 - relação de, 132
- efetivo
 - hamiltoniano, 141
- Ehrenfest
 - Paul, 11
 - teorema de, 11, 30, 138
- emissão induzida, 92
- equação azimutal, 60
- equação polar, 60
- Erwin
 - Schrödinger, 30
- espaço de momento linear, 28
- espaço de posição, 28
- espaço vetorial, 12, 16
- estrutura fina, 99, 102
 - constante da, 99
- estrutura hiperfina
 - efeito Paschen-Back da, 118
 - efeito Zeeman da, 117
- fóton, 49
- fônon, 49
- fase, 151
- fase de
 - Berry, 151
- fator de intervalo, 110
- fator de Landé, 117
- Fermi
 - Enrico, 91
- flutuação do vácuo, 47
- Fock
 - estado de, 46
 - Vladimir Aleksandrovich, 46, 66
- fotoelétrico
 - efeito, 91
- fraca
 - interação, 145
- frequência de Rabi, 86
- frequência generalizada de Rabi, 86
- Fresnel
 - formula de, 44
- função de estado, 11
- função de onda, 8, 11
- Galilei
 - transformação de, 23
- Galilei boost, 23, 26
- Gedankenexperiment, 25
- Gerlach
 - Walther, 69
- Glauber
 - estado de, 51
 - formula de, 50
 - Roy, 50
- graus de liberdade, 20
- Gross-Pitaevskii
 - equação de, 89
- Hamilton
 - operador de, 11
- hamiltoniano, 11
- harmônicos esféricos, 60
- hermitiano
 - operador, 13, 16
- Hilbert
 - espaço de, 13, 16, 17
- hiperfina
 - estrutura, 109
- histórias decoerentes, 141
- homogeneidade do espaço, 25
- homogeneidade temporal, 25
- imagem de Heisenberg, 30
- imagem de interação, 30, 87
- imagem de Schrödinger, 30
- incerteza
 - relação de, 20
- intervalo
 - regra de, 111
- inversão da paridade, 27
- irreduzível
 - elemento da matriz, 119
- isotropia espacial, 26
- Josephson
 - junções de, 131
- kernel, 28
- ket, 12

- Klein-Gordon
 - equação de, 7, 100
- Kramers
 - Hendrik Anthony, 79
- Kraus
 - operador de, 146
- Laguerre
 - Edmond, 65
 - equação diferencial associada de, 65
- Landé
 - fator de, 115
- Legendre
 - Adrien-Marie, 60
- Leucipo, 5
- localização
 - energia de, 38
- método variacional, 78
- magneton de Bohr, 105
- magneton nuclear, 110
- matriz $\mathcal{T}$ de espalhamento, 42
- matriz S de espalhamento, 42
- matriz de transição dipolar, 91
- Maxwell
 - equações de, 155
- mecânica das matrizes, 14
- mecânica das ondas, 14
- medição
 - processo da, 137
- medida mediada por ancilla, 146
- medida quântica, 15
- mestre
 - equação, 144
- Mie
 - espalhamento de, 70
- modelo padrão, 100
- momento
 - espaço de, 9
 - primeiro, 9
- momento angular orbital, 22, 67
- momento de inércia, 62
- momento dipolar, 69
- Monte-Carlo da função de onda
 - simulações de, 89
- mundos múltiplos, 141
- número
 - estado de, 46
 - número quântico, 38
 - bom, 36
 - número quântico do momento angular, 60
 - número quântico magnético, 60
 - número quântico principal, 64
- Newton
 - lei de, 11
 - método de, 88
- no free lunch
 - teorema, 145
- Noether
 - teorema de, 24
- normalização, 8, 12
- observável, 13
- onda
 - equação de, 6
- operador, 13
- ortogonal
 - estado, 17
- ortogonalização de Schmidt, 18
- oscilador
 - harmônico, 45
- oscilador harmônico, 45
- paridade, 20
- Paschen-Back
 - efeito, 116
- Paschen-Goudsmith
 - efeito, 118
- Pauli
 - equação de, 105
 - matriz de, 14, 69
 - matrizes de, 101
 - Wolfgang, 14
- perturbação dependente do tempo
 - teoria de, 87
- perturbação independente do tempo
 - teoria de, 73
- Planck
 - Max, 5
- polinômios de Laguerre, 65
- polinômios de Legendre, 60
- ponto zero
 - energia do, 38
- Positive Operator Valued (Probability) Measure, 146
- potencial centrífugo, 61
- POVM, 146

- princípio de
 - correspondência, 138
- principio de incerteza, 38
- probabilidade
 - carga de, 8
 - corrente de, 8
 - densidade de, 8
 - distribuição de, 8
 - fluxo de, 44
 - onda de, 8
- problema de dois corpos, 57
- produto escalar, 17
- projeção
 - ruído quântico de, 150
- projeção da função de onda, 15
- projektor, 14
- quantização
 - primeira, 53
 - segunda, 53
- Rayleigh
 - fração de, 78
 - John William Strutt, 3. Baron, 78
- Rayleigh-Ritz
 - método de, 79
- reciproca
 - rede, 126
- redução do estado, 15
- reflexão, 44
- reflexão quântica, 43
- regra de ouro de Fermi, 91
- representação, 11
- reservatório, 15
- reverso do tempo, 25
- rotor rígido, 62
- Runge-Kutta
 - método de, 88
- Schrödinger
 - equação de, 6
 - gato de, 138
- Schwartz
 - inigualdade de, 20
- secular
 - determinante, 77
 - equação, 76
- shot noise, 150
- spin, 69, 104
- Stark
 - efeito de, 118
 - efeito quadrático de, 118
 - Johannes Nikolaus, 118
- Stark linear
 - efeito, 77, 118
- Stark quadrático
 - efeito, 77
- steepest descent, 88
- Stern
 - Otto, 69
- Stern-Gerlach
 - experimento de, 69
- subida
 - operador de, 68
- superposição
 - principio de, 11
- Thomas
 - fator de, 107
- topológica
 - fase, 151
- três níveis
 - sistema de, 142
- trajetória quântica, 141, 146
- transformação, 19
- transformação θ , 27
- transformação de simetria, 24
- transição elétrica dipolar, 91
- transição quadrupolar, 91
- translação
 - operador de, 21
- transmissão, 44
- unitária
 - transformação, 20
- unitário
 - operador, 17, 20
- valor esperado, 10
- variável dinâmica, 13
- virial
 - teorema, 66
- von Neumann
 - John, 15
 - postulado de, 15
- Wentzel
 - Gregor, 79

- Werner
 - Heisenberg, 30
- Wigner
 - Eugene Paul, 119
- Wigner-Eckart
 - teorema de, 119
- Wirtinger
 - derivada de, 51
- WKB
 - aproximação, 79
- Yukawa
 - potencial de, 100
- Zeeman
 - desdobramento, 114
 - Pieter, 114
- Zeeman anômalo
 - efeito, 115
- Zeeman normal
 - efeito, 115
- Zeno
 - de Elea, 147
 - efeito, 147